

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Dissertação

**Título: Estudo da Interação de Clusters de  $Rh$  com Nanoestruturas de Carbono via Teoria do Funcional da Densidade**

**Clauane de Sousa Brito**

Pelotas, 2016



Clauane de Sousa Brito

**Estudo da Interação de Clusters de  $Rh$  com Nanoestruturas de Carbono via Teoria do Funcional da Densidade**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Maurício Jeomar Piotrowski

Pelotas, 2016



Clauane de Sousa Brito

Título: Estudo da Interação de Clusters de  $Rh$  com Nanoestruturas de Carbono via Teoria do Funcional da Densidade

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 24 de Fevereiro de 2016

Banca examinadora:

Maurício Jeomar Piotrowski (Orientador)



Doutor em Física

Universidade Federal de Pelotas

Mário Lúcio Moreira



Doutor em Ciências

Universidade Federal de Pelotas

Cláudia Lange dos Santos



Doutora em Física

Centro Universitário Franciscano



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por tudo.

Aos meus pais, Ana e João, e a toda minha família pelo apoio, amor e dedicação.

Em especial, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski, pelos ensinamentos, paciência, dedicação e auxílio durante o desenvolvimento dessa dissertação. Sou muito grata pela oportunidade de aprendizado e crescimento, tanto profissional como pessoal.

Ao Prof. Dr. Juarez L. F. Da Silva pela competência, profissionalismo e pela colaboração prestada no desenvolvimento desse trabalho (com valiosas sugestões e pelo apoio computacional).

Ao Programa de Pós-Graduação em Física e a todos os professores que de alguma forma contribuíram para minha formação.

À CAPES pela bolsa e pelo apoio financeiro concedido.





## RESUMO

BRITO, Clauane de Sousa, **Estudo da Interação de Clusters de  $Rh$  com Nanoestruturas de Carbono via Teoria do Funcional da Densidade** 2016, 90p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

O presente trabalho consiste no estudo da interação de clusters de  $Rh$  de 2 a 15 átomos com nanoestruturas de carbono (nanotubos de carbono e grafeno) através de cálculos de primeiros princípios, usando a Teoria do Funcional da Densidade. De maneira geral, a grande vantagem da combinação de nanotubos de carbono (NTCs) e clusters de metais de transição (MTs) está associada ao aumento da reatividade química dos NTCs graças à funcionalização com os clusters de MTs (NTCs em estado natural possuem baixa reatividade). Por outro lado, clusters de MTs são altamente reativos, no entanto, precisam de um suporte, já que são gerados em fase gasosa. Nesse sentido, nosso trabalho visa aspectos importantes relacionados a questão da ancoragem dos clusters sobre as nanoestruturas de carbono, ou seja, como se dá a interação dos clusters devido a mudança na curvatura das estruturas de carbono. A variação de curvatura se deu através da escolha de três estruturas de carbono, um NTC de diâmetro pequeno (NTC (6,0)), diâmetro médio (NTC (12,0)) e a folha de grafeno (diâmetro infinito). Inicialmente, realizamos um estudo sobre o *bulk* de  $Rh$ , a fim de verificar se a metodologia desse trabalho possui boa concordância com a literatura. Focamos, também, no entendimento dos principais parâmetros de cálculo, com a realização de testes de convergência. Posteriormente, realizamos o estudo dos clusters de  $Rh$  de 2 a 15 átomos em fase gasosa e das nanoestruturas de carbono em sua forma pura e, finalmente, obtido o entendimento desses sistemas isolados, passamos para a etapa de adsorção de clusters de  $Rh$  sobre os suportes, a fim de buscar o entendimento a nível atômico da adsorção de clusters de  $Rh$  sobre NTCs. Obtivemos para os clusters de  $Rh$  as estruturas de mais baixa energia, as quais seguem um padrão estrutural de crescimento aberto (com a formação de cubos). Através da análise de propriedades energéticas, estruturais, eletrônicas e de reatividade dos clusters e das nanoestruturas de carbono, verificamos excelente acordo com a literatura e grande viabilidade de combinação dos clusters com as nanoestruturas de carbono. Encontramos uma relação direta entre a curvatura do substrato e a ancoragem dos clusters, ou seja, constatamos um aumento (em módulo) na energia de adsorção dos clusters com o aumento da curvatura das estruturas de carbono. Além disso, a maior estabilidade de clusters abertos em relação aos fechados em fase gasosa, sofreu uma inversão quando o ambiente químico foi alterado, ou seja, quando os clusters são depositados nas nanoestruturas de carbono. Tanto o cluster quanto o suporte não sofrem grandes distorções estruturais após a adsorção. De maneira contrária, o momento magnético total sofreu alterações após a adsorção dos clusters, o que além de ser um indicativo da adsorção dos clusters, também torna esses sistemas promissores para aplicações como sensores nanométricos.

**Palavras Chave:** Nanoestruturas de Carbono, Clusters de  $Rh$ , Ancoragem.



## ABSTRACT

BRITO, Clauane de Sousa, **Study of the Rh Clusters Interaction with Carbon Nanostructures via Density Functional Theory** 2016, 90p. Dissertation (Master Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2016.

Our work consists of the study of the interaction of *Rh* clusters, from 2 to 15 atoms, with carbon nanostructures (carbon nanotubes and graphene) using first principles calculations, based on the Density Functional Theory. In general, the advantageous combination between carbon nanotubes (CNTs) and transition metal clusters (TMs) is associated with the increase in the chemical reactivity of the CNTs, due to the TM functionalization (naturally CNTs show low reactivity). On the other hand, TM clusters show high reactivity, however, they need a support, since they are obtained in gas phase. In this sense, our work addresses important aspects related to the anchoring of clusters on carbon nanostructures, that is, how the interaction of clusters occurs due to the change in the curvature of carbon structures? The change in curvature occurred through the choice of three carbon structures: CNT (6,0) (small diameter), CNT (12,0) (medium diameter), and the graphene sheet (infinite diameter). Initially, we performed a study on the *Rh* bulk, in order to verify if the methodology was in good agreement with the literature. We also focus on the understanding of the main calculation parameters, i.e., convergence tests. Afterwards, we carried out the study of the *Rh* clusters, from 2 to 15 atoms, in gas phase and the carbon nanostructures, in their pure form. With the understanding of the isolated systems, we proceed to the adsorption step, in order to obtain the atomistic understanding of the *Rh* clusters adsorption on CNTs. We obtained the lowest energy structures for  $Rh_n$ , which follow an opened structural pattern (with the formation of cubes). Through the analysis of energetic, structural, electronic, and reactivity properties of clusters and carbon nanostructures, we found an excellent agreement with the literature and great feasibility for the combination between clusters and carbon nanostructures. We found a direct relation between the substrate curvature and the anchoring of the clusters, i.e., we observed an increase (in modulus) in the adsorption energy of the clusters with the increase of the curvature of the carbon structures. In addition, the larger stability of open clusters in relation to the closed ones in gas phase, underwent a reversal when the chemical environment was changed, i.e., when the clusters are deposited in the carbon nanostructures. Both the cluster and the support do not undergo large structural distortions after adsorption. In contrast, the total magnetic moment underwent changes after the adsorption, which is an indication of the cluster adsorption, and also makes these systems promising for applications as nanometric sensors.

**Key-words:** Carbon Nanostructures, *Rh* Clusters, Anchoring of the Clusters.



# SUMÁRIO

Pág.

## LISTA DE FIGURAS

## LISTA DE TABELAS

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>19</b>
1.1 Clusters de Metais de Transição	19
1.2 Nanoestruturas de Carbono	20
1.3 Adsorção de Clusters sobre Nanoestruturas de Carbono	21
<b>2 METODOLOGIA</b>	<b>25</b>
2.1 Problema de Muitos Corpos	26
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	27
2.3 Teoria do Funcional da Densidade	29
2.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn	30
2.3.2 Método de Kohn-Sham	31
2.3.3 Funcionais de Troca e Correlação	33
2.4 Resolução das Equações de Kohn-Sham	35
2.4.1 Método PAW	38
2.4.2 Pacote Computacional VASP	43
<b>3 RESULTADOS</b>	<b>45</b>
3.1 <i>Bulk</i> de Rh	45
3.2 Clusters de $Rh_n$ ( $n = 2$ a 15 átomos)	47
3.2.1 Testes de Convergência para os Clusters de $Rh_n$	47
3.2.2 Geração das Estruturas de $Rh_n$	49
3.2.3 Estabilidade Energética	51
3.2.4 Frequência Vibracional	55
3.2.5 Propriedades Energéticas, Estruturais e Magnéticas	56
3.2.6 Propriedades Eletrônicas	58
3.3 Nanoestruturas de Carbono	59
3.3.1 Parâmetro de Rede do Grafeno	61
3.3.2 Testes de Convergência para o Grafeno	62
3.3.3 Testes de Convergência para o NTC (6,0)	64
3.3.4 Testes de Convergência para o NTC (12,0)	66
3.3.5 Propriedades dos NTCs e Grafeno	68
3.4 Adsorção de Clusters de $Rh_n$ sobre Nanoestruturas de Carbono	70

3.4.1	Geração das Configurações . . . . .	70
3.4.2	Estabilidade e Energia de Adsorção . . . . .	72
3.4.3	Análise da Adsorção do Cluster Aberto . . . . .	74
3.4.4	Análise da Adsorção do Cluster Compacto . . . . .	76
3.4.5	Discussão sobre Clusters de $Rh$ Adsorvidos em Carbonáceos . . . . .	78
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO . . . . .</b>	<b>81</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .</b>	<b>85</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Esquema representativo da ligação de dois átomos, mostrando a região das esferas atômicas, com a função de onda apresentando rápidas oscilações devido ao forte potencial nuclear, e a região entre as esferas, intersticial, com funções de ondas suaves [47]. . . . .	38
3.1 Estruturas cristalinas: estrutura cúbica simples (SC), cúbica de corpo centrada (BCC), cúbica de face centrada (FCC) e hexagonal compacta (HCP). . . . .	45
3.2 Configurações $A$ e $B$ utilizadas na realização dos testes de convergência para os clusters de $Rh_{15}$ . . . . .	48
3.3 Energia relativa total ( $\Delta E_{tot}$ ) em relação a estrutura de mais baixa energia e momento magnético total ( $m_T$ ) para todas as configurações estudadas de $Rh_n$ . $\Delta E_{tot} = E_{tot}^{cluster} - E_{tot}^{low}$ . . . . .	51
3.4 Número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) e comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) para todas as configurações estudadas de $Rh_n$ . . . . .	52
3.5 Estruturas de mais baixa energia para os clusters de $Rh$ de 2 a 15 átomos e seus primeiros isômeros energéticos ( $\Delta E_{tot} < 10$ meV/átomo). Abaixo de cada estrutura temos: $\Delta E_{tot}$ (eV/átomo), $m_T$ ( $\mu_B$ ), $d_{av}$ (Å) e $ECN$ . . . . .	53
3.6 Estruturas de mais baixa energia dos clusters de $Rh_n$ de 2 a 15 átomos. Abaixo a cada estrutura são mostrados os valores da energia de ligação, $E_b$ (eV). . . . .	53
3.7 Melhores estruturas compactas do conjunto estrutural para os clusters de $Rh_n$ de 7 a 15 átomos (para os clusters de 2 a 6 átomos as estruturas são consideradas abertas e as mesmas para funcionais PBE e funcionais híbridos [30]). . . . .	54
3.8 Frequências vibracionais para as estruturas de mais baixa energia, mostradas na Figura 3.6, para os clusters de $Rh_n$ ( $n = 2 - 15$ ). . . . .	55
3.9 Frequências vibracionais calculadas para as estruturas de mais baixa energia (estruturas abertas) de $Rh_n$ ( $n = 2 - 15$ ) e as melhores estruturas compactas ( $n \geq 7$ ). . . . .	56
3.10 Propriedades energéticas, estruturais e magnéticas em função do número de átomos para os clusters de $Rh$ : energia de ligação ( $E_b$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ), para todas as estruturas calculadas (quadrados pretos) e, destacado em vermelho, para as estruturas mais estáveis. . . . .	57
3.11 Segunda diferença em energia ( $\Delta^2 E_{tot}$ ) em função do número de átomos para os clusters de $Rh_n$ . . . . .	58
3.12 Densidade de estados (DOS) total e a decomposição em estados $s$ , $p$ e $d$ para os clusters de $Rh_n$ ( $n = 2 - 8$ átomos). . . . .	59

3.13	Densidade de estados (DOS) total e a decomposição em estados $s$ , $p$ e $d$ para os clusters de $Rh_n$ ( $n = 9 - 15$ átomos). . . . .	59
3.14	Centro de gravidade dos estados $d$ ocupados, $C_g^d$ , para os clusters de $Rh_n$ . . . . .	60
3.15	Estruturas de Carbono: grafeno e NTCs dos tipos armchair, zigzag e chiral. . . . .	60
3.16	Energia total por célula unitária (2 átomos) em função do parâmetro de rede $a_0$ . Os pontos (quadrados pretos) correspondem aos valores calculados para diferentes parâmetros de rede, a curva destacada em vermelho é o ajuste parabólico e o ponto mínimo dessa curva corresponde ao parâmetro de rede de equilíbrio ( $a_0 = 2,467$ Å). . . . .	62
3.17	Ilustração da aproximação de supercélula para o grafeno. Uma região de vácuo de $17$ Å foi inserida entre a superfície e suas imagens. . . . .	63
3.18	Nanoestruturas de carbono: tubo (6,0), tubo (12,0) e grafeno. Abaixo de cada estrutura temos: $E_b$ (eV), $m_T$ ( $\mu_B$ ), $d_{av}$ (Å) e $ECN$ . O tubo (6,0) possui diâmetro ( $D_1$ ) de $4,83$ Å e sua célula unitária possui $72$ átomos e o tubo (12,0) possui diâmetro ( $D_2$ ) igual a $9,47$ Å e sua célula unitária possui $192$ átomos. A célula unitária do grafeno possui $128$ átomos. . . . .	69
3.19	Configurações dos clusters aberto e compacto de $Rh$ ( $Rh_8^{aberto}$ e $Rh_8^{compacto}$ ) utilizadas no processo de adsorção sobre os carbonáceos. . . . .	70
3.20	Representação esquemática de alguns dos diferentes modos de adsorção dos clusters de $Rh_8$ sobre NTCs e grafeno: sítios <i>bridge</i> , <i>hollow</i> e <i>top</i> . . . . .	72
3.21	Estruturas mais estáveis para os sistemas híbridos (cluster + nanoestrutura de carbono). Abaixo de cada configuração temos: energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) e momento magnético total ( $m_T$ ). . . . .	73
3.22	Configurações mais estáveis para carbonáceos interagindo com $Rh_8^{aberto}$ . . . . .	76
3.23	Configurações mais estáveis para carbonáceos interagindo com $Rh_8^{compacto}$ . . . . .	78



## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
3.1 Propriedades do <i>bulk</i> de <i>Rh</i> : parâmetros de rede ( $a_0$ e $c_0$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ), número de coordenação efetivo ( $ECN$ ), momento magnético total ( $m_T$ ) e energia de coesão ( $E_{coe}$ ). Os valores entre parênteses são as porcentagens de erro em relação aos valores experimentais [50]. . . . .	47
3.2 Variação do tamanho da supercélula (caixa cúbica) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^{AB}$ ), momento magnético total das configurações $A$ e $B$ ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação das configurações $A$ e $B$ ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo das configurações $A$ e $B$ ( $ECN$ ). . . . .	48
3.3 Variação da energia de corte (ENCUT) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^{AB}$ ), momento magnético total das configurações $A$ e $B$ ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação das configurações $A$ e $B$ ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo das configurações $A$ e $B$ ( $ECN$ ). O valor da energia de corte é calculado em termos do valor padrão que é sugerido pelo VASP para o <i>Rh</i> ( $ENMAX = 247, 408$ eV). . . . .	48
3.4 Variação da convergência em energia (EDIFF) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^{AB}$ ), momento magnético total das configurações $A$ e $B$ ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação das configurações $A$ e $B$ ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo das configurações $A$ e $B$ ( $ECN$ ). . . . .	49
3.5 Variação da convergência em força (EDIFFG) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^{AB}$ ), momento magnético total das configurações $A$ e $B$ ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação das configurações $A$ e $B$ ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo das configurações $A$ e $B$ ( $ECN$ ). . . . .	49
3.6 Diferença em energia entre as melhores estruturas abertas e compactas do conjunto de estruturas para $n \geq 7$ , usando o funcional PBE. Os valores indicam a maior estabilidade para as estruturas abertas. . . . .	54
3.7 Variação do tamanho da supercélula (caixa de simulação) para o grafeno na direção $z$ em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) (para EDIFF = $10^{-5}$ eV, EDIFFG = $-0,0250$ eV/Å, ENCUT = 450 eV). . . . .	63
3.8 Variação da quantidade de pontos $\vec{k}$ utilizados para a integração da zona de Brillouin para o grafeno em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) (para EDIFF = $10^{-5}$ eV, EDIFFG = $-0,0250$ eV/Å, ENCUT = 450 eV). . . . .	64

3.9	Varição do comprimento de ligação Carbono-Carbono para o NTC (6,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) (para EDIFF = $10^{-5}$ eV, EDIFFG = $-0,0250$ eV/Å, ENCUT = 450 eV). . . . .	64
3.10	Varição do tamanho da supercélula (caixa) para o NTC (6,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) (para EDIFF = $10^{-5}$ eV, EDIFFG = $-0,0250$ eV/Å, ENCUT = 450 eV). . . . .	65
3.11	Varição da quantidade de pontos $\vec{k}$ utilizados para a integração da zona de Brillouin para o NTC (6,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) (para EDIFF = $10^{-5}$ eV, EDIFFG = $-0,0250$ eV/Å, ENCUT = 450 eV). . . . .	66
3.12	Varição da energia de corte (ENCUT) para o NTC (6,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ). O valor da energia de corte é calculado em termos do valor padrão que é sugerido pelo VASP para o C (ENMAX = 400 eV) (para EDIFF = $10^{-5}$ eV, EDIFFG = $-0,0250$ eV/Å). . . . .	66
3.13	Varição do critério de convergência em energia (EDIFF) para o NTC (6,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) (para EDIFFG = $-0,0250$ eV/Å, ENCUT = 450 eV). . . . .	67
3.14	Varição da convergência em força (EDIFFG) para o NTC (6,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) (para EDIFF = $10^{-5}$ eV, ENCUT = 450 eV). . . . .	67
3.15	Varição do tamanho da caixa de simulação nas direções $x$ e $y$ para o NTC (12,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) (para EDIFF = $10^{-5}$ eV, EDIFFG = $-0,0250$ eV/Å, ENCUT = 450 eV). . . . .	67
3.16	Varição do valor da energia de corte para o NTC (12,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ). O valor da energia de corte é calculado em termos do valor padrão que é sugerido pelo VASP para C (ENMAX = 400 eV) (para EDIFF = $10^{-5}$ eV, EDIFFG = $-0,0250$ eV/Å). . . . .	68
3.17	Varição da quantidade de pontos $\vec{k}$ utilizados para a integração na zona de Brillouin para o NTC (12,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) (para EDIFF = $10^{-5}$ eV, EDIFFG = $-0,0250$ eV/Å, ENCUT = 450 eV). . . . .	69

3.18	Propriedades para os clusters de $Rh_8$ , aberto e compacto, em fase gasosa. Energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^{ac} = E_{tot}^c - E_{tot}^a$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ). . . . .	71
3.19	Propriedades para grafeno/NTC (12,0)/NTC (6,0) + $Rh_8^{aberto}$ (ver Figura 3.22): energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação $C - C$ ( $d_{av}^{C-C}$ ), número de coordenação efetivo $C - C$ ( $ECN_{C-C}$ ), comprimento médio de ligação $Rh - Rh$ ( $d_{av}^{Rh-Rh}$ ), número de coordenação efetivo $Rh - Rh$ ( $ECN_{Rh-Rh}$ ), distância mínima de ligação $Rh - C$ ( $d_{Rh-C}$ ) e energia de adsorção ( $E_{ads}$ ). . . . .	75
3.20	Propriedades para grafeno/NTC (12,0)/NTC (6,0) + $Rh_8^{compacto}$ (ver Figura 3.23): energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação $C - C$ ( $d_{av}^{C-C}$ ), número de coordenação efetivo $C - C$ ( $ECN_{C-C}$ ), comprimento médio de ligação $Rh - Rh$ ( $d_{av}^{Rh-Rh}$ ), número de coordenação efetivo $Rh - Rh$ ( $ECN_{Rh-Rh}$ ), distância mínima de ligação $Rh - C$ ( $d_{Rh-C}$ ) e energia de adsorção ( $E_{ads}$ ). . . . .	77



# 1 INTRODUÇÃO

Nanociência e nanotecnologia são termos bastante amplos, usados para referir-se aos estudos e técnicas que buscam controlar e compreender as propriedades da matéria em nível nanométrico, com o objetivo de desenvolver materiais com propriedades melhoradas ou totalmente novas [1]. A partir dos avanços recentes da nanociência e nanotecnologia, a utilização de materiais em escala nanométrica (1 nanômetro = 1 nm =  $10^{-9}$  m) proporcionou um grande impulso para inúmeras aplicações tecnológicas [2–4].

Atualmente, existe grande interesse em estudar sistemas com dimensões nanométricas, especialmente, porque em escala nanométrica a matéria possui propriedades físicas e químicas que podem ser diferentes do que suas respectivas propriedades em escala macroscópica [2–4]. Um exemplo clássico é o caso do *Au*, em escala macroscópica o *Au* é pouco ou nada reativo para reações catalíticas, porém, em escala nanométrica é extremamente reativo [5]. No entanto, a explicação para essas propriedades intrínsecas não é completamente compreendida, principalmente para clusters de metais de transição (MTs), devido à falta de um completo conhecimento da evolução estrutural desses sistemas com o número de átomos.

Dentre os sistemas nanométricos que têm recebido um grande destaque, nos dias de hoje, estão os agregados de átomos (clusters) e nanoestruturas de carbono como, por exemplo, nanotubos de carbono e grafeno. Em nosso trabalho, ambos, clusters e nanoestruturas de carbono (nanotubos e grafeno), serão os objetos de pesquisa.

## 1.1 Clusters de Metais de Transição

Clusters são agregados de átomos de tamanho nanométrico (e/ou sub-nanométrico) [2–4, 6] que, devido ao número limitado de constituintes (tamanho nanométrico), são classificados como sistemas intermediários entre o átomo e o *bulk*. Suas propriedades são diferentes daquelas observadas em suas partes constituintes (átomos ou moléculas) e em seus pedaços macroscópicos de matéria (*bulk*).

Atualmente, especial atenção tem sido direcionada ao estudo de clusters de MTs, devido as suas propriedades físicas e químicas interessantes, que são fortemente dependentes do número de átomos, composição química e da forma como os átomos estão arrançados no espaço [3]. Recentemente, diversos estudos têm mostrado que clusters de MTs possuem uma grande variedade de aplicações, especialmente em catálise [7–10].

Outro aspecto importante relacionado aos sistemas nanométricos é a grande razão dos átomos localizados na superfície em relação aos átomos em seu interior, ou seja, a maior parte dos átomos está distribuída na superfície dos clusters. Tal fato é de grande importância pois, para sistemas nanométricos, cada átomo conta, isto é, a adição ou remoção de um único átomo pode provocar mudanças drásticas nas propriedades desses sistemas. Sendo assim, o estudo da

evolução das estruturas geométricas de clusters e de suas respectivas propriedades é de grande relevância.

Nesse contexto, a determinação da estrutura atômica de clusters é uma etapa necessária, já que existe grande dependência entre as propriedades e o arranjo atômico [3,4]. A determinação da estrutura atômica de clusters é uma tarefa difícil do ponto de vista experimental. Assim, trabalhos teóricos desempenham um papel fundamental, auxiliando na determinação das geometrias de clusters ou auxiliando no estudo de propriedades correlatas às estruturas atômicas específicas.

Do ponto de vista teórico, a obtenção da estrutura atômica de clusters encontra grande sucesso a partir de métodos de primeiros princípios baseados na Mecânica Quântica, a qual possibilita um melhor entendimento sobre a estrutura, estabilidade, propriedades eletrônicas e reatividade, entre outras. Além disso, estudos teóricos permitem conciliar resultados com dados e tendências provenientes de experimentos, na busca de um entendimento completo do sistema em questão. De maneira geral, técnicas experimentais tradicionais, como difração de raios X não são eficientes na determinação direta da estrutura atômica de clusters, devido, principalmente, a falta de periodicidade [4]. Dessa forma, uma solução pode ser a combinação de técnicas experimentais com simulações computacionais.

De forma geral, vários estudos teóricos e experimentais têm reportado uma melhoria na seletividade de várias reações químicas utilizando clusters de MTs como, por exemplo, clusters suportados sobre óxidos [11] e sobre nanoestruturas de carbono (nanotubos de carbono) [12], onde a estrutura do cluster desempenha um papel fundamental na melhoria da reatividade do sistema.

## 1.2 Nanoestruturas de Carbono

Dentre as descobertas empolgantes das últimas décadas, destacam-se os nanotubos de carbono (NTCs), com o trabalho pioneiro de Iijima [13] em 1991, e o grafeno, com o interesse em aplicações reavivado em 2004 [14]. Tanto o grafeno quanto os NTCs têm despertado o interesse da comunidade científica, já que são considerados como nanomateriais promissores para o emprego como suportes ou como catalisadores, devido as suas interessantes propriedades que possibilitam uma grande variedade de aplicações tecnológicas [15–18].

O grafeno é formado por átomos de carbono ( $C$ ) ligados, formando redes hexagonais planares, com espessura de um átomo de  $C$ . Já os NTCs são estruturas cilíndricas que podem ser construídas, por exemplo, a partir do enrolamento de uma folha de grafeno. Conforme essa folha é enrolada os NTCs podem ser condutores ou semicondutores. Os NTCs podem ser classificados em nanotubos de parede única e nanotubos de paredes múltiplas. Um NTC de parede única, construído a partir do enrolamento de uma folha de grafeno na forma cilíndrica, constitui

uma nanoestrutura considerada unidimensional devido a sua grande razão comprimento/diâmetro [13,19]. De acordo com a forma que o grafeno é enrolado, os NTCs podem possuir diferentes quiralidades, gerando a classificação dos NTCs em armchair, zigzag e quiral. Diferentes quiralidades implicam em diferentes propriedades, por exemplo, aos NTCs do tipo armchair atribui-se o caráter condutor, enquanto, os do tipo zigzag e quiral podem possuir caráter condutor ou semicondutor [20].

As excelentes propriedades eletro-mecânicas dos NTCs colocam esses sistemas em posição de destaque [15,17,18], com grande desenvolvimento de sistemas projetados para aplicações específicas e, altamente, especializadas. Destacam-se aplicações de NTCs como sensores de gases [12], dispositivos de armazenagem de hidrogênio [21–23] e/ou para a remoção de gases tóxicos [23,24].

Devido as suas fortes ligações  $sp^2$  e, juntamente, com uma rede hexagonal perfeita, os NTCs e o grafeno são quimicamente estáveis, porém, não formam ligações químicas fortes com a maioria das moléculas. Os NTCs são excelentes suportes e em seu estado natural são pouco reativos quimicamente em relação a certas moléculas, porém, funcionalizados, podem apresentar maior reatividade química. Dessa forma, existe grande esforço para melhorar o desenvolvimento de técnicas para aumentar a capacidade de sensibilidade dos NTCs. Uma solução viável para esse problema é dada pela funcionalização dos NTCs com clusters metálicos, os quais são conhecidos pela sua alta reatividade frente à adsorção molecular, ao mesmo tempo que são estruturas que necessitam de um suporte, uma vez que são gerados em fase gasosa.

### 1.3 Adsorção de Clusters sobre Nanoestruturas de Carbono

A combinação de NTCs e clusters de MTs possibilita a integração das propriedades de ambos os sistemas, chegando-se à características novas e/ou intensificadas para o sistema funcionalizado. O grafeno pode ser usado como suporte para fixar nanopartículas metálicas [25,26], atuando simplesmente como suporte para as nanopartículas ou mesmo de forma direta nas reações catalíticas. Os NTCs, por sua vez, apresentam-se como suportes com boas propriedades mecânicas e eletrônicas [15,17], conseqüentemente, sua combinação com clusters metálicos propicia aplicações na detecção de gases (sensores) [12], na armazenagem de hidrogênio [21,23,27] e na remoção de gases nocivos ao meio ambiente [23,24,28].

A interação de NTCs com clusters de MTs tem se mostrado muito importante no sentido de ampliar o alcance de aplicações, principalmente, no que diz respeito às aplicações em nanodispositivos. Por exemplo, na literatura são reportados estudos para a combinação de nanotubos de carbono com clusters de MTs aplicados como sensores. Segundo Zanolli e Charlier [29], o estudo da combinação de clusters de  $Ni_{13}$  e  $Pt_{13}$  sobre um NTC armchair (5,5) evidencia uma potencial aplicação do sistema híbrido (NTC + cluster) como sensor de moléculas de benzeno, onde a medida que a molécula de benzeno é adsorvida pelos clusters, o momento magnético total se altera drasticamente. Esse resultado é de suma importância, pois essa propriedade pode

ser medida experimentalmente.

Nesse sentido, o estudo de NTCs e grafeno funcionalizados com clusters é de grande interesse. Todavia, ainda são necessários mais estudos, para uma maior compreensão da interação desses sistemas, principalmente, no que diz respeito ao processo de ancoragem. Uma questão de destaque reside no caso dos clusters de  $Rh$ , onde um estudo recente [30] mostrou a viabilidade de obtenção de estruturas para  $Rh_n$  com geometrias abertas e compactas, sendo o tipo de geometria atrelado ao tipo de funcional utilizado nos cálculos computacionais. Nesse sentido, visando uma situação física mais realística, com o cluster adsorvido sobre um substrato, o tipo estrutural sofreria alteração?

Definido o MT a ser usado, outra questão reside nos substratos a serem considerados. Além do grafeno, NTCs também devem servir como suporte. Todavia, baseado em trabalhos reportados na literatura, verificamos que NTCs do tipo zigzag são mais apropriados para serem usados como substratos de clusters metálicos. De acordo com uma referência recente [31], NTCs do tipo zigzag não somente estabilizam clusters de  $Ir$  mas, também, apresentam melhor atividade catalítica do que NTCs do tipo armchair. Dessa forma, baseando-se nesse trabalho, NTCs do tipo zigzag seriam candidatos propícios a servirem de suporte para clusters de  $Rh$ ?

Uma outra questão que deve ser considerada são os efeitos da curvatura no que diz respeito à ancoragem dos clusters de  $Rh$  sobre os NTCs. Assim, como a ancoragem é modificada quando clusters de  $Rh$  são adsorvidos sobre NTCs de diferentes curvaturas? Em outras palavras, diferentes diâmetros alteram a ancoragem? Além disso, como as principais propriedades destas estruturas (NTCs e clusters) são alteradas frente a combinação desses sistemas?

Tendo em vista as propriedades interessantes de clusters de MTs e a grande variedade de aplicações desses sistemas em catálise, além das vantagens de combinar clusters de MTs com outras estruturas como, por exemplo, NTCs e grafeno, escolhemos esses sistemas como objeto de estudo. Neste trabalho, realizaremos o estudo da interação de clusters de  $Rh$  com nanoestruturas de carbono (NTCs e grafeno), onde buscamos verificar os efeitos da curvatura do tubo no que diz respeito à ancoragem dos clusters de  $Rh$ , dessa forma, escolhemos um tubo do tipo zig-zag de diâmetro pequeno (NTC (6,0)), diâmetro médio (NTC (12,0)) e a folha de grafeno (diâmetro infinito).

Nesse sentido, com nosso trabalho, pretendemos realizar (i) o estudo de clusters de  $Rh_n$  ( $n = 2 - 15$ ) em fase gasosa, (ii) o estudo dos carbonáceos (grafeno e NTCs) em sua forma pura, e (iii) o estudo dos sistemas combinados, ou seja, clusters adsorvidos sobre o grafeno e clusters adsorvidos sobre os NTCs. Inicialmente, será mostrada uma breve descrição dos cálculos para o cristal de  $Rh$ , como uma forma de testar a metodologia empregada neste trabalho e em seguida serão apresentadas as propriedades estruturais, eletrônicas, energéticas e de reatividade dos clusters de  $Rh_n$ . Posteriormente, será apresentado o estudo dos carbonáceos em sua forma



pura, onde será mostrada uma discussão dos parâmetros de convergência utilizados nos cálculos e suas propriedades. Na parte final, concentraremos nos resultados para os sistemas combinados: clusters adsorvidos sobre os carbonáceos, onde procuraremos responder as questões destacadas nessa introdução.

Em todo nosso estudo estaremos fazendo uso de simulação computacional, baseada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) buscando o entendimento atomístico do sistema. A justificativa para uso da DFT está relacionada com o fato de tratar-se de uma metodologia amplamente utilizada em cálculos de estrutura eletrônica, devido a confiabilidade dos resultados obtidos e por apresentar um custo computacional relativamente baixo. Dessa forma, espera-se contribuir para o entendimento de sistemas nanométricos, mais especificamente, na compreensão de clusters, NTCs e grafeno, bem como, nos aspectos relacionados à sua interação.



## 2 METODOLOGIA

O crescente desenvolvimento da mecânica quântica possibilita o entendimento do comportamento da matéria a nível atômico, tornando possível a previsão de propriedades físicas e químicas de moléculas, agregados atômicos e sólidos, usando somente informações a respeito de seus constituintes (átomos). De maneira geral, o passo inicial para o entendimento do sistema estudado, via mecânica quântica, consiste em resolver a equação de Schroedinger, a partir da qual, provém toda informação sobre o sistema em questão. No entanto, a equação de Schroedinger não possui solução analítica mesmo para sistemas moleculares. Dessa forma, para tornar sua resolução possível para sistemas de interesse (moléculas, agregados atômicos, sólidos) faz-se necessário recorrer a aproximações. Por aproximações, considera-se o problema como não-relativístico, o desacoplamento entre as partes temporal e espacial e, também, o desacoplamento entre movimento eletrônico e nuclear.

Ao longo dos anos, foram propostos vários métodos e aproximações para resolver/simplificar a equação de Schroedinger. Dentre os métodos de resolução desenvolvidos e capazes de prever e fornecer um entendimento satisfatório das propriedades da matéria, destacam-se métodos baseados na função de onda, a qual contém toda a informação necessária para determinar o estado de um sistema; e métodos baseados na densidade eletrônica, a qual é uma quantidade física que pode ser medida e, portanto, observada.

Das abordagens que se utilizam das funções de onda para obter os autovalores da equação de Schroedinger, destacam-se o método de Hartree [32] e o método de Hartree-Fock [33]. No entanto, o tempo (custo) computacional é um fator limitante para o uso desses métodos, especialmente para sistemas maiores (muitos átomos) do que pequenas moléculas. Por outro lado, dos métodos baseados na densidade eletrônica, destaca-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [34, 35], a qual possui grande sucesso em termos de aplicabilidade e precisão de resultados.

A grande vantagem da DFT sobre os métodos baseados na função de onda (Hartree e Hartree-Fock) está, principalmente, no tempo computacional. A função de onda depende de  $4N$  graus de liberdade, sendo  $3N$  graus espaciais ( $x, y, z$ ) e  $N$  graus de *spin* (*up* ou *down*), com  $N$  sendo o número de constituintes. Este fato faz com que o tratamento computacional seja de grande demanda de recursos. Em 1964, Hohenberg e Kohn [34] sugeriram o uso da densidade eletrônica do sistema como quantidade fundamental, sendo esta dependente somente de três coordenadas espaciais ( $x, y, z$ ) e uma coordenada de *spin* e, portanto, resultando em equações mais simples de serem resolvidas do que a equação de Schroedinger convencional. O formalismo da DFT foi estabelecido a partir de dois trabalhos, um de Hohenberg e Kohn em 1964 [34] e, posteriormente, um importante avanço na aplicabilidade da DFT, proposto por Kohn e Sham em 1965 [35].

A DFT é uma metodologia amplamente utilizada em cálculos de estrutura eletrônica, sendo

esta uma metodologia em constante desenvolvimento devido ao avanço computacional. Assim, nas próximas seções serão discutidos os principais conceitos e aproximações da metodologia empregada neste trabalho.

## 2.1 Problema de Muitos Corpos

Na busca pelo entendimento da matéria (moléculas, clusters, sólidos), a compreensão das propriedades e das interações de seus constituintes (núcleos e elétrons) é de suma importância. A função de onda  $\Psi$  contém toda a informação física do sistema, porém, para obtê-la é necessário resolver a equação de Schroedinger, desconsiderando a evolução temporal e efeitos relativísticos. A equação de Schroedinger para um conjunto de  $N$  elétrons, com as coordenadas eletrônicas  $\{\vec{r}_i\} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$ , interagindo entre si e com  $M$  núcleos atômicos, com as coordenadas nucleares representadas por  $\{\vec{R}_\alpha\} = \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M\}$ , é dada por:

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) , \quad (2.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o Hamiltoniano e  $\Psi$  é a função de onda ou conjunto de soluções (autoestados do Hamiltoniano).

O Hamiltoniano  $\hat{H}$  é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_{nuc} + \hat{T}_e + \hat{U}_{e-nuc} + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{nuc-nuc} , \quad (2.2)$$

onde  $\hat{T}_{nuc}$  é o operador de energia cinética dos núcleos <sup>1</sup>,

$$\hat{T}_{nuc} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha} , \quad (2.3)$$

onde  $M_\alpha$  é a massa nuclear.  $\hat{T}_e$  é o operador de energia cinética dos elétrons,

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 , \quad (2.4)$$

$\hat{U}_{e-nuc}$  é operador de energia de interação núcleo-elétron,

$$\hat{U}_{e-nuc} = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} , \quad (2.5)$$

---

<sup>1</sup>Para simplificar as equações, adotamos o sistema de unidades atômicas reduzidas, onde  $m_e$  é a massa de cada elétron ( $m_e = 1$ );  $e$  é a carga eletrônica ( $|e| = 1$ ),  $\hbar = 1$ ; e  $4\pi\epsilon_0 = 1$ .

onde  $Z_\alpha$  é o número atômico.  $\hat{U}_{e-e}$  é o operador de repulsão entre os elétrons,

$$\hat{U}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.6)$$

$\hat{U}_{nuc-nuc}$  é o operador de repulsão nuclear,

$$\hat{U}_{nuc-nuc} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta<\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}. \quad (2.7)$$

O primeiro passo para resolver a equação de Schroedinger para esse sistema de muitos corpos é aplicar a aproximação de Born-Oppenheimer [36, 37].

## 2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (BO) [36] [37] desacopla o movimento dos núcleos e dos elétrons, baseando-se no fato de que a massa nuclear é maior que a massa eletrônica (a massa do próton é cerca de 2000 vezes maior que a massa do elétron). Dessa forma, a velocidade dos elétrons (movimento de resposta) é muito maior que a dos núcleos, assim, os elétrons respondem quase que instantaneamente a qualquer mudança de movimento nuclear. Baseando-se nessa consideração, podemos assumir a aproximação de que os movimentos eletrônico e nuclear são desacoplados, ou seja, os elétrons estão se movendo em um campo de núcleos fixos, e para cada configuração nuclear os elétrons se rearranjam no estado fundamental. Podemos dizer que o problema eletrônico se refere aos núcleos em posições fixas e o problema inicial de muitos corpos se reduz a resolver a dinâmica dos elétrons (estrutura eletrônica).

Assim, desacopla-se a função de onda de muitos corpos em um produto de funções de onda:

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = \varphi(\{\vec{R}_\alpha\})\phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\}), \quad (2.8)$$

onde  $\varphi(\{\vec{R}_\alpha\})$  são as funções de onda nucleares e  $\phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\})$  são as funções de onda eletrônicas, onde  $\{\vec{R}'_\alpha\}$  são as coordenadas nucleares de uma configuração específica, ou seja, são parâmetros para relacionar as coordenadas eletrônicas com as coordenadas dos núcleos fixos. Assim, para diferentes arranjos dos núcleos, a função de onda eletrônica será uma função diferente, com diferentes autovalores. Substituindo a expressão (2.8) em (2.1) temos:

$$\hat{H}\varphi(\{\vec{R}_\alpha\})\phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\}) = E\varphi(\{\vec{R}_\alpha\})\phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\}), \quad (2.9)$$

além disso, temos o fato de que o Hamiltoniano pode ser separado em Hamiltoniano eletrônico

e nuclear:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_{nuc} . \quad (2.10)$$

Utilizando a equação (2.10) em (2.9) e a técnica de separação de variáveis podemos escrever o Hamiltoniano eletrônico e nuclear, respectivamente:

$$\hat{H}_e \phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\}) = E_e \phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\}) , \quad (2.11)$$

$$\hat{H}_{nuc} \varphi(\{\vec{R}_\alpha\}) = E_{nuc} \varphi(\{\vec{R}_\alpha\}) . \quad (2.12)$$

Busca-se resolver o problema de estrutura eletrônica, sendo assim, não trataremos da parte nuclear. Analisando a parte eletrônica, com a consideração de que os núcleos atômicos são fixos, temos que a energia cinética nuclear é nula e os núcleos podem ser tratados como partículas clássicas e pontuais fixas no espaço. O termo de interação núcleo-núcleo passa a ser uma constante. Dessa forma, a energia eletrônica depende explicitamente das posições eletrônicas e também depende parametricamente das posições nucleares. Assim,

$$[\hat{T}_e + \hat{U}_{e-nuc}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\}) + \hat{U}_{e-e}(\{\vec{r}_i\})] \phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\}) = E_e \phi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\}) . \quad (2.13)$$

Dessa forma, para uma dada configuração nuclear, a energia total do sistema será:

$$E_{tot} = E_e + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta < \alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} , \quad (2.14)$$

constitui-se assim o problema eletrônico a ser resolvido. Os elétrons se movem em uma região onde existe um campo externo (ao sistema de elétrons) gerado pelos núcleos imóveis. Já o Hamiltoniano para o termo nuclear é dado por:

$$\hat{H}_{nuc}(\{\vec{R}_\alpha\}) = \hat{T}_{nuc} + E_{tot}(\{\vec{R}_\alpha\}) . \quad (2.15)$$

A função de onda nuclear é importante para a descrição dos movimentos de vibração, translação e rotação do sistema. Logo, para sistemas particulares em que a energia cinética nuclear não pode ser desconsiderada, a aproximação de BO falha. No entanto, para os sistemas estudados nesta dissertação pode-se usar a aproximação de BO.

O desacoplamento do movimento nuclear e eletrônico para a solução analítica da equação de Schroedinger, dentro da aproximação de BO, permite uma simplificação significativa do problema, porém, o termo de interação elétron-elétron não possui um tratamento analítico,

consequentemente, mais aproximações são necessárias para o estudo da estrutura eletrônica. Ao longo dos anos, uma série de métodos e aproximações foram propostos como, por exemplo, os métodos de Hartree [32] e Hartree-Fock [33], método de Thomas e Fermi [38,39] e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [34,35]. A DFT é uma das mais bem-sucedidas ferramentas em química/física quântica capaz de simular as propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais de materiais, portanto, focaremos nessa metodologia.

### 2.3 Teoria do Funcional da Densidade

Estamos interessados na situação onde múltiplos elétrons interagem entre si e com múltiplos núcleos fixos. Para este caso, uma descrição mais completa da equação de Schroedinger é:

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<1}^N \hat{U}_{e-e}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \phi = E_e \phi, \quad (2.16)$$

onde os três termos entre colchetes são: a energia cinética dos elétrons, o potencial externo (potencial proveniente da interação dos núcleos com os elétrons) e a energia de interação entre diferentes elétrons, respectivamente.

Resolver a equação de Schroedinger eletrônica é um problema fundamental da Mecânica Quântica, no entanto, devemos compreender que a função de onda eletrônica não pode ser diretamente obtida. A quantidade que pode ser observada e medida é a probabilidade de que  $N$  elétrons estarão em um conjunto particular de coordenadas  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ . Essa quantidade está relacionada com a densidade de elétrons em uma posição particular do espaço,  $n(\vec{r})$ . A densidade de elétrons em uma determinada posição do espaço pode ser escrita em termos das funções de onda de elétrons individuais, da seguinte forma:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}), \quad (2.17)$$

onde os termos dentro do somatório indicam a probabilidade de que um elétron, representado por uma função de onda individual  $\phi_i(\vec{r})$ , esteja localizado na posição  $\vec{r}$ . O fator 2 aparece devido ao princípio de exclusão de Pauli que diz que cada função de onda de elétrons individuais pode ser representada por 2 elétrons, dado que eles possuam diferentes orientações de *spins* (*up* e *down*).

Dessa forma, considerando a complexidade de tratar sistemas que envolvam uma grande quantidade de elétrons, a DFT busca simplificar os cálculos, de maneira que a grandeza fundamental do sistema deixe de ser a função de onda e passe a ser a densidade eletrônica do sistema. Em outras palavras, uma vez que a função de onda de  $N$  elétrons é descrita com  $3N$  coordenadas ( $x, y, z$  de cada elétron) sem levar em consideração o *spin*; a densidade eletrônica, independente do número de elétrons envolvidos, depende apenas de 3 variáveis espaciais ( $x, y, z$ ).

### 2.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Os teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) propostos em 1964 [34] e o conjunto de equações propostas por Kohn e Sham (KS) [35] fundamentam a DFT. Os teoremas propostos por HK são:

Teorema 1: todos os observáveis de um sistema quântico (incluindo a energia total) podem ser determinados a partir da densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja, todo observável pode ser escrito como um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental. Assim, a energia eletrônica total do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica com as seguintes componentes:

$$E_e[n(\vec{r})] = \hat{T}_e[n(\vec{r})] + \hat{V}_{ext}[n(\vec{r})] + \hat{U}_{e-e}[n(\vec{r})] , \quad (2.18)$$

ou de outra forma:

$$E_e[n(\vec{r})] = \hat{V}_{ext}[n(\vec{r})] + F_{HK}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) v_{ext}[n(\vec{r})] d\vec{r} + F_{HK}[n(\vec{r})] , \quad (2.19)$$

onde  $F_{HK}$  é conhecido como o funcional de HK, é considerado universal, pois contém a mesma forma funcional para todos os sistemas eletrônicos. O termo dado pela integral na equação (2.19) representa a contribuição do potencial externo.

Do primeiro teorema, o conhecimento da densidade eletrônica determina o potencial externo,  $V_{ext}$ , e o número de elétrons  $N$ ,

$$\int n(\vec{r}) dr = N . \quad (2.20)$$

Determina também todas as propriedades do estado fundamental, incluindo a energia cinética dos elétrons,  $T_e$ , e o potencial eletrostático de interação elétron-elétron,  $V_{e-e}$ . No entanto, mesmo provado por HK que um funcional da densidade eletrônica existe e que pode ser usado para resolver a equação de Schroedinger, o teorema não diz nada sobre como deve ser esse funcional. Assim, com o segundo teorema, define-se uma propriedade importante do funcional:

Teorema 2: O valor mínimo do funcional da energia  $E_e[n(\vec{r})]$  é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata de uma partícula no estado fundamental. O funcional da energia total atinge seu valor mínimo (igual a energia do estado fundamental) para a verdadeira densidade do estado fundamental correspondente.

De acordo com a formulação de HK, a densidade exata para o estado fundamental pode ser determinada minimizando-se o funcional de energia,  $E_e[n(\vec{r})]$ , onde a energia calculada para qualquer densidade, que não seja a densidade do estado fundamental, será maior (ou igual) a energia do estado fundamental. Existe um número infinito de possíveis densidades, mas apenas uma, a densidade do estado fundamental, é a que minimiza  $E_e[n(\vec{r})]$ . Então, quando  $n(\vec{r})$  for a



densidade do estado fundamental, teremos a energia do estado fundamental.

A partir dos teoremas de HK deveria ser possível calcular todos os observáveis do sistema, já que, estes são funcionais da densidade do estado fundamental. Entretanto, ainda não sabemos como determinar, na prática, a densidade do estado fundamental. Os teoremas de HK garantem um mapeamento biunívoco entre densidade do estado fundamental, potencial externo e energia do estado fundamental, no entanto, esses teoremas não fornecem informações sobre como construir esses funcionais.

Para a minimização de  $E_e[n(\vec{r})]$  é necessário realizar um procedimento matemático que exige aproximações confiáveis para  $T_e$  e  $U_{e-e}$ . Não há uma equação exata para a energia cinética que a relacione com a densidade, no entanto, ela pode ser determinada a partir da função de onda do sistema, caso esta função seja conhecida. O método de Kohn-Sham (KS) proposto em 1965 [35] consiste em resolver este problema tornando os teoremas de HK práticos e úteis, propondo um método que combina a função de onda e a teoria baseada na densidade eletrônica.

### 2.3.2 Método de Kohn-Sham

O sistema eletrônico em questão é não-homogêneo (elétrons interagentes), dessa forma, KS propuseram resolver o problema substituindo sua energia cinética pela energia cinética de um sistema equivalente de elétrons homogêneos (não-interagentes), com a condição de que tal sistema possua uma densidade eletrônica do estado fundamental igual a densidade do sistema interagente. Assim, o método de KS divide a energia cinética em duas partes, a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes  $T_0[n(\vec{r})]$  e a outra parte inclui as interações eletrônicas e a correção da energia de correlação dinâmica  $V_c[n(\vec{r})]$ , que fará parte da energia de correlação  $E_c[n(\vec{r})]$ . O potencial de interação entre elétrons,  $V_{e-e}[n(\vec{r})]$ , é reescrito como a soma entre a interação coulombiana entre elétrons,  $V_H[n(\vec{r})]$ , conhecido como potencial de Hartree, e a interação de troca e correlação,  $V_{xc}[n(\vec{r})]$ . Assim, KS reescreveram o funcional  $F_{HK}[n(\vec{r})]$  da seguinte forma:

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + V_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] , \quad (2.21)$$

onde  $E_{xc}$  pode ser dividida em energia de troca mais a energia de correlação,  $E_{xc} = E_x + E_c$ .

Dessa forma, KS propuseram uma nova forma de escrever a energia total:

$$E_e[n(\vec{r})] = T_0[n(\vec{r})] + V_{ext}[n(\vec{r})] + V_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] . \quad (2.22)$$

O segundo termo,  $V_{ext}$ , é representado pela seguinte equação, na qual  $Q_\alpha$  é a carga nuclear,

$$V_{ext}[n(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Q_\alpha n(\vec{r})}{|R_\alpha - r|}, \quad (2.23)$$

o terceiro termo,  $V_H$  (termo de Hartree) é o potencial clássico de Coulomb da interação elétron-elétron, escrito aqui em função da densidade eletrônica,

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|r - r'|} d\vec{r}' \implies V_H[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|r - r'|} d\vec{r} d\vec{r}', \quad (2.24)$$

podemos notar que a equação acima contém uma contribuição incorreta devido a interação da densidade eletrônica consigo mesma, que é conhecida como energia de auto-interação.

O último termo,  $E_{xc}[n(\vec{r})]$ , é a energia de troca e correlação, esse termo inclui todas as contribuições não incluídas nos demais termos: (i) a energia de troca; (ii) a energia de correlação; (iii) uma parcela da energia cinética (diferença das energias cinéticas entre um sistema de elétrons não-interagentes e um interagente); e (iv) a correção para a interação de cada elétron consigo próprio, incorporada em  $V_H$ .

Então, pode-se escrever a equação de Schroedinger para partículas não interagentes como:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \hat{V}_{eff}(\vec{r})\right] \phi_i^{KS}(\vec{r}) = E_i \phi_i^{KS}(\vec{r}), \quad (2.25)$$

que é conhecida como equação de KS. Ao se fazer uso de um determinante de Slater para a função de onda de um sistema de  $N$  elétrons, obtém-se as funções monoelétrônicas  $\phi_i^{KS}(\vec{r})$ , chamadas de orbitais de KS; e  $E_i$  são os autovalores de KS. O potencial  $\hat{V}_{eff}$  é chamado de potencial efetivo de KS, e é definido como,

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext}[n(\vec{r})] + \hat{V}_H[n(\vec{r})] + \hat{V}_{xc}[n(\vec{r})], \quad (2.26)$$

onde o potencial  $\hat{V}_{xc}[n(\vec{r})]$  é conhecido como potencial de troca-correlação e é definido pela derivada funcional da energia de troca-correlação,

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}. \quad (2.27)$$

O procedimento utilizado para resolver as equações de KS é um processo auto-consistente, primeiramente define-se uma densidade eletrônica inicial  $n(\vec{r})$  e calcula-se o potencial efetivo, o qual é utilizado para resolver as equações de KS (equação (2.25)). A partir da resolução da equação (2.25) encontra-se  $\phi_i^{KS}(\vec{r})$ . Através dos orbitais de KS, calcula-se a nova densidade eletrônica, que é comparada com a densidade eletrônica usada para resolver a equação de KS. Se as duas densidades forem iguais, dizemos que o cálculo convergiu e são obtidos os observáveis

físicos; caso contrário, o processo deve recomeçar, onde essa nova densidade será utilizada para iniciar novamente o cálculo.

Para resolver a equação de KS é necessário conhecer a forma do funcional de energia de troca e correlação. Este funcional pode ser escrito na forma integral,

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}([n(\vec{r})], \vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.28)$$

onde  $\epsilon_{xc}([n(\vec{r})], \vec{r})$  é a energia exata de troca-correlação por partícula. O funcional de troca-correlação é dividido em duas partes,

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = E_x[n(\vec{r})] + E_c[n(\vec{r})], \quad (2.29)$$

onde  $E_x[n(\vec{r})]$  e  $E_c[n(\vec{r})]$  são os funcionais de troca e de correlação, respectivamente.

O termo de troca surge devido ao fato da função de onda multieletrônica ter que ser antissimétrica em relação à troca de coordenadas entre dois elétrons, que é conhecido como princípio de antissimetria ou princípio de exclusão de Pauli. O termo de correlação surge porque o movimento de um elétron está correlacionado com o movimento de todos os outros elétrons, ou seja, a posição instantânea de um elétron depende das posições de todos os outros elétrons.

### 2.3.3 Funcionais de Troca e Correlação

A forma exata para  $E_{xc}$  não é conhecida porque esse termo contém as contribuições de caráter quântico e termos de muitos corpos. Sendo assim, a construção de uma expressão para o funcional  $E_{xc}$  é uma aproximação que deve ser feita na DFT. Ao longo dos anos foram desenvolvidos vários funcionais para o termo de troca e correlação como, por exemplo, aproximação da densidade local (LDA - *Local Density Approximation*) [34, 35, 40] e funcionais semilocais construídos dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*) [41, 42].

A aproximação da densidade local, LDA, foi proposta nos artigos pioneiros da DFT [34, 35]. A LDA é baseada em um sistema de gás de elétrons uniforme, considerando que se possa calcular de forma precisa a energia de troca e correlação para um gás homogêneo de elétrons livres. A ideia da LDA é considerar que cada região (infinitesimal) do espaço do sistema não-homogêneo seja substituída pela densidade de um gás de elétrons homogêneo e, também, que a densidade de partícula do sistema de muitos elétrons que se tem interesse de estudar possa variar lentamente com a posição. Assim, a energia de troca e correlação desse sistema pode ser substituída pela energia de troca e correlação do gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade.

A LDA apresenta boa descrição para sistemas onde a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme. Se a densidade eletrônica for fortemente não uniforme, será necessário utilizar uma

aproximação para  $E_{xc}$  adequada como, por exemplo, a aproximação por expansão de gradientes, onde informações sobre o gradiente da densidade eletrônica são usadas com o objetivo de incluir a não-homogeneidade da verdadeira densidade eletrônica. Pensando dessa forma, podemos dizer que a LDA seria análoga ao primeiro termo de uma expansão de Taylor da densidade uniforme, estendendo a série com termos em função do gradiente da densidade.

A ideia das aproximações de gradiente generalizado (GGA) é incluir uma certa não-localidade no funcional de troca e correlação. A GGA considera, além da densidade eletrônica no ponto  $\vec{r}$ , o gradiente da densidade eletrônica ( $\vec{\nabla}n(\vec{r})$ ) nesse ponto, onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada. Dessa forma, o termo de troca e correlação GGA pode ser escrito como,

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(n(\vec{r}), |\vec{\nabla}n(\vec{r})|) d\vec{r} = \int n(\vec{r})\epsilon_{xc}[n(\vec{r}), |\vec{\nabla}n(\vec{r})|] d\vec{r}. \quad (2.30)$$

A função  $f(n(\vec{r}), |\vec{\nabla}n(\vec{r})|)$  não é unicamente definida e diferentes funções têm sido propostas. No entanto, a melhor escolha para essa função ainda está em debate, ao contrário da aproximação LDA, onde existe um único  $\epsilon_{xc}$ , na aproximação GGA existem diferentes parametrizações para  $f(n(\vec{r}), |\vec{\nabla}n(\vec{r})|)$ , que originam funcionais diferentes.

Os potenciais de troca e correlação GGAs, podem ser escritos como:

$$V_{xc}^{GGA}n(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\partial f}{\partial n(\vec{r})} - \vec{\nabla} \left( \frac{\partial f}{\partial \vec{\nabla}n(\vec{r})} \right). \quad (2.31)$$

A parametrização GGA mais usual é a desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof [41], conhecida como funcional PBE devido aos seus autores. A parametrização PBE proposta em 1996 é uma simplificação da parametrização proposta por Perdew e Wang em 1992 [42], conhecida como PW91. O funcional de troca PBE é dado por:

$$E_x^{PBE}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_x^{LDA}(n(\vec{r})) F_x^{PBE}(s) d(\vec{r}), \quad (2.32)$$

onde  $\epsilon_x^{LDA}$  é o termo de troca dado para o gás de elétrons [34, 35] e o fator de troca para o funcional PBE é:

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}, \quad (2.33)$$

com  $\mu = \frac{\beta\pi^2}{3}$ ,  $\beta = 0,066725$  e  $k = 0,804$ . Sendo  $s$  o gradiente de densidade reduzida, o qual mensura a variação de densidade através do vetor de onda de Fermi.

O funcional de correlação PBE é dado pela seguinte expressão:

$$E_c^{PBE}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) (\epsilon_c(n(\vec{r})) + H_c^{PBE}(r_s, t)) d\vec{r}, \quad (2.34)$$

onde  $\epsilon_c(n(\vec{r}))$  é a energia de correlação por partícula e  $H_c^{PBE}(r_s, t)$  é dado por:

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left( 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left( \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right), \quad (2.35)$$

com:

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, \quad A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma} \left( \frac{1}{(\gamma e^{-\epsilon_c/\gamma} - 1)} \right), \quad t(\vec{r}) = \frac{|\vec{\nabla} n(\vec{r})|}{2k_s n(\vec{r})} \quad e \quad k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}},$$

onde  $r_s$  consiste no raio de Wigner-Seitz,  $t$  é um gradiente de densidade (*screening*) adimensional,  $A$  consiste em um parâmetro e  $k_s$  é o número de onda de Thomas-Fermi.

## 2.4 Resolução das Equações de Kohn-Sham

Através da resolução das equações de Kohn-Sham pode-se obter, na prática, a solução do problema de muitos elétrons. Porém, para isso é necessário realizar a expansão dos orbitais de Kohn-Sham em uma base conhecida. No caso de um sólido, por exemplo, a natureza infinita do sistema deve ser levada em consideração, para que seja possível a determinação de suas propriedades. No entanto, isso implicaria em calcular infinitas funções de onda que deveriam se estender sobre todo o espaço, ou seja, uma base infinita deveria ser obtida. Logo, se o problema em questão for periódico, as condições periódicas de contorno podem ser utilizadas.

Se existe alguma periodicidade no sistema, isso implica em átomos regularmente distribuídos no espaço, ocupando posições bem-definidas e dando origem a uma rede regular. Para o caso de sólidos cristalinos (cristais), a estrutura atômica pode ser descrita em termos de uma rede de Bravais, com um grupo de átomos de base, conectados a cada ponto da rede. Consequentemente, o cristal passa a constituir-se em um conjunto de células unitárias justapostas que ocupam todo o espaço disponível. Nessa situação, a célula unitária de menor volume é nomeada como célula unitária primitiva (menor parte não equivalente do cristal) e com ela seria possível o preenchimento de todo o espaço, através de transformações de simetria do grupo espacial da rede de Bravais.

A aplicação do teorema de Bloch atenua o problema de se determinar um número infinito de funções de onda. Isso porque as condições periódicas de contorno permitem uma associação entre o sistema formado e um potencial  $V$ , potencial externo que age sobre os elétrons. Tal potencial segue a periodicidade da rede  $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$ , onde  $\vec{R}$  é o vetor de translação da rede cristalina,  $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ , e  $\vec{a}_i$  são os vetores da célula unitária.

O potencial é então escrito em termos de um conjunto de vetores de onda  $\vec{k}$ , usando uma série de Fourier. Esses vetores são os vetores da rede recíproca e formam um subconjunto de vetores do espaço recíproco. A consequência dessa situação é que a existência de uma rede no espaço real implica na existência de uma rede no espaço recíproco. De maneira análoga ao que acontece no espaço real, o conteúdo não-equivalente do espaço recíproco também ficará contido na 1ª Zona de Brillouin (ZB), que é a célula unitária no espaço recíproco.

Os vetores da rede recíproca,  $\vec{G}$ , são baseados na combinação linear de vetores primitivos dessa rede  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$ , ou seja,  $\vec{G} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$ , onde  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são coeficientes inteiros. Os vetores de onda no espaço recíproco  $\vec{k}$  encontrados dentro da 1ª ZB são periódicos e  $\vec{b}_i$  e  $\vec{a}_i$  estão relacionados por:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad \text{com: } i, j = 1, 2, 3. \quad (2.36)$$

Dessa forma, a resolução das equações de Kohn-Sham para um cristal pode ser simplificada associando a cada estado do sistema, vetores de onda  $\vec{k}$  dentro da 1ª ZB. Assim, cada estrutura cristalina terá uma rede de Bravais no espaço real e uma rede recíproca no espaço recíproco. Portanto, cada orbital cristalino é identificado com um vetor  $\vec{k}$  do espaço recíproco e um índice  $i$ , para representar os autovalores para um dado ponto  $\vec{k}$ . Nesse sentido,  $\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$  passa a representar os orbitais de Kohn-Sham e  $\varepsilon_i(\vec{k})$  os autovalores.

Dada a existência de invariância translacional da rede para o Hamiltoniano eletrônico e para as quantidades físicas de interesse, pode-se usar o teorema de Bloch, transformando o problema da determinação de infinitas funções de onda, em um problema que determina um número finito de funções de onda, porém, com infinitos pontos  $\vec{k}$ . Então, a função de onda é escrita como funções de Bloch:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_i(\vec{r}, \vec{k}), \quad (2.37)$$

onde  $u_i(\vec{r}, \vec{k})$  contém a mesma periodicidade da rede cristalina. Também pelo teorema de Bloch, as soluções do Hamiltoniano de um elétron precisam satisfazer a relação  $\psi_i(\vec{r} + \vec{R}, \vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_i(\vec{r}, \vec{k})$ . A modulação da fase da função de onda, com periodicidade do espaço real, é introduzida pela translação de um múltiplo de um vetor de rede, assim:

$$\left| \psi_i(\vec{r} + \vec{R}, \vec{k}) \right|^2 = \left| \psi_i(\vec{r}, \vec{k}) \right|^2. \quad (2.38)$$

Na literatura, uma escolha natural de funções base para expandir  $u_i(\vec{r}, \vec{k})$  são ondas planas, já que as mesmas satisfazem o teorema de Bloch. Sendo assim,

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}}^{\frac{1}{2}|\vec{k}+\vec{G}| < E_c} C_i(\vec{k} + \vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}}, \quad (2.39)$$

onde  $\vec{k}$  é um vetor de onda na 1ª ZB,  $\Omega$  é o volume da célula unitária e  $\vec{G}$  é um vetor no espaço recíproco. Substituindo essa expressão na equação de Khon-Sham, resulta em uma equação secular para os coeficientes  $C_i(\vec{k}+\vec{G})$ . O problema passa a ser determinar o conjunto de coeficientes corretos, de maneira a minimizar a energia total do sistema.

Em princípio,  $\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$  deve ser calculado a partir da soma de infinitos valores de  $\vec{G}$ , porém, esta soma pode ser feita sobre um conjunto finito de vetores de onda ( $\vec{G} < \vec{G}_c$ ) sem que ocorra nenhum problema, tanto que para isso, a energia total do sistema seja obtida com precisão pré-definida. As funções de onda empregadas na base, na prática, devem corresponder à energias cinéticas menores do que uma determinada energia de corte:

$$\frac{1}{2} \left| \vec{k} + \vec{G} \right| < E_c. \quad (2.40)$$

Em outras palavras, a expansão pode ser truncada para a inclusão de ondas planas que possuam vetores recíprocos representativos de energias menores que uma dada energia de corte. Assim, os coeficientes  $C_i(\vec{k} + \vec{G})$  das ondas planas com vetores pequenos da rede recíproca são mais importantes, em comparação com os coeficientes para vetores grandes dessa rede.

Conceitualmente, muitas das quantidades físicas de interesse, dadas pela soma sobre estados eletrônicos, são definidas por integrais sobre a ZB. Tal integração pode ser confinada a uma região menor da ZB, através do uso da simetria do cristal, o que gera a Zona de Brillouin Irredutível. Pelo teorema de Bloch, fica evidenciado a dificuldade de calcular integrais sobre um número infinito de pontos  $\vec{k}$  na ZB. No entanto, um fato importante é que as funções de onda para esses pontos, quando próximos, são semelhantes. Logo, é possível representar as funções de onda sobre uma mesma região do espaço recíproco, por funções de onda de um único ponto  $\vec{k}$ . Conseqüentemente, podemos substituir a integração na ZB por uma soma ponderada sobre alguns pontos, chamados de pontos especiais:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} \Rightarrow \sum_k W_{ik}. \quad (2.41)$$

Para esse caso, a precisão do cálculo depende de quanto maior e mais representativo for o número de pontos  $\vec{k}$ , além da geometria e o tamanho da célula, pois quando a célula unitária do espaço real for grande, a célula no espaço recíproco será pequena, logo serão usados poucos pontos  $\vec{k}$ . Para sistemas moleculares, assim como, para clusters e nanopartículas, utiliza-se apenas um ponto  $\vec{k}$ , o ponto  $\Gamma$ , porque para esses sistemas, os estados eletrônicos não possuem dispersão.

Em suma, as condições periódicas de contorno são muito empregadas em cálculos de primeiros princípios para sistemas periódicos e, no caso de sistemas que não possuem periodicidade, as condições de contorno podem ser empregadas considerando uma supercélula periódica, com

as particularidades do sistema. Não há nenhuma restrição quanto à aplicação das condições periódicas de contorno como, por exemplo, em cálculos de superfícies, moléculas e clusters. Contudo, é necessário que não haja interação entre as supercélulas vizinhas na região não-periódica, para isso, a supercélula deve conter região de vácuo suficiente, nas regiões não-periódicas.

### 2.4.1 Método PAW

Existem diversos métodos desenvolvidos para a resolução das equações de KS, em nosso trabalho utilizamos o método do projetor de onda aumentada (PAW - *Projector Augmented Wave*), desenvolvido por Blöchl [43] em 1994. O PAW consiste em um método de cálculo de estrutura eletrônica que combina ideias do método de pseudopotenciais (PP - *Pseudopotential*) [44, 45] com conceitos dos métodos de ondas aumentadas (AW - *Augmentation Wave*) [46]. O PAW combina os métodos AW e de PPs, de modo que se tenha um método para descrição de todos os elétrons, com funções de ondas completas e um potencial determinado a partir da densidade de carga completa.

No método de PP, supõe-se que os elétrons do sistema podem ser divididos em duas partes: elétrons de caroço e elétrons de valência. Os elétrons de caroço são aqueles que estão fortemente ligados ao núcleo participando muito pouco nas ligações químicas e, os elétrons de valência são aqueles localizados nas camadas externas eletrônicas, os quais participam das ligações químicas. Dessa forma, esse método consiste em substituir o potencial real (efetivo) sentido pelos elétrons, devido aos núcleos, por um potencial mais suave. Assim, a região de caroço é descrita por um potencial suave e, a partir de um raio de corte, reproduz-se o potencial verdadeiro.

No método AW, o sistema é dividido em duas regiões, assim como mostrado na Figura 2.1: (i) esferas centradas nos sítios atômicos, sendo esta região atômica mais próxima dos núcleos, onde a função de onda oscila fortemente e, onde para descrever a característica nodal, utilizam-se ondas parciais; e (ii) região intersticial, onde as funções de onda variam suavemente, de modo que o uso de uma expansão em ondas planas é adequada.

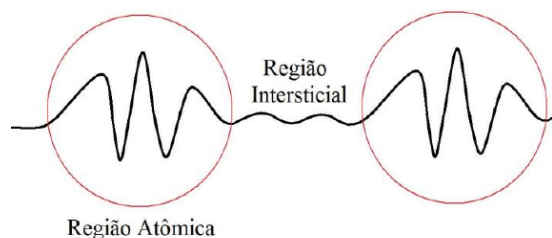


Figura 2.1 - Esquema representativo da ligação de dois átomos, mostrando a região das esferas atômicas, com a função de onda apresentando rápidas oscilações devido ao forte potencial nuclear, e a região entre as esferas, intersticial, com funções de ondas suaves [47].

A ideia do método PAW é dividir a função de onda total em partes, transformando a função



de onda com fortes oscilações nas proximidades dos núcleos atômicos, em uma função suave e computacionalmente viável, isto é, uma pseudofunção ( $|\tilde{\psi}\rangle$ ). Isto pode ser realizado através de uma transformação  $|\psi\rangle = \tau|\tilde{\psi}\rangle$  que recupera o caráter nodal de  $|\tilde{\psi}\rangle$  na região definida por uma esfera centrada em cada átomo com um raio de corte. A função de onda total é escrita como:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i |\phi\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle, \quad (2.42)$$

onde o primeiro termo da equação (2.42) é a função de onda auxiliar, sendo idêntica a função de onda verdadeira fora das esferas. O segundo termo consiste nas funções de ondas parciais, obtidas a partir da resolução de KS para cada átomo e o terceiro termo cancela a função auxiliar na região atômica e cancela as ondas parciais fora da região atômica. A pseudofunção é combinada de forma exata com a função de onda real na região intersticial, contudo, é suave dentro da região atômica.

Nesse sentido, o ponto fundamental do método PAW é uma transformação que mapeia a verdadeira função de onda, com sua estrutura nodal completa, em funções de onda auxiliares que, numericamente, trazem mais vantagens. Com isso, obtêm-se funções de ondas auxiliares suaves e de rápida convergência quando expandidas em ondas planas. Somente após a reconstrução da função de onda real, é que todas as propriedades físicas podem ser avaliadas. A construção das funções de onda auxiliares deve ser realizada separadamente para cada orbital, ponto  $\vec{k}$  e componente de *spin*. A transformação da função de onda auxiliar em real é dada por:  $|\psi\rangle = \tau|\tilde{\psi}\rangle$ . Onde as funções de onda auxiliares são obtidas da resolução das equações de Kohn-Sham *all-electrons*, seguida das transformações das funções de onda ou, ainda, pode-se optar pela resolução da equação de Kohn-Sham transformada,

$$H|\psi\rangle = |\psi\rangle\varepsilon \Rightarrow \tau^t H \tau |\tilde{\psi}\rangle = \tau^t \tau |\tilde{\psi}\rangle\varepsilon. \quad (2.43)$$

Com a aplicação dessa transformação, tem-se uma passagem do método de PPs para o método AW, o qual refere-se às funções de ondas completas. Portanto, as funções de onda auxiliares são empregadas para construir a verdadeira função de onda e a partir da função de onda verdadeira calcula-se o funcional da energia. O operador de transformação,  $\tau$ , altera a função de onda auxiliar em cada região atômica, fazendo com que a função de onda resultante contenha a correta estrutura nodal. O operador de transformação é dado por:

$$\tau = 1 + \sum_R S_R, \quad (2.44)$$

onde  $S_R$  são as contribuições atômicas, com  $R$  sendo o índice para os sítios atômicos. Assim,  $S_R$  para cada átomo adiciona a diferença entre a função de onda verdadeira e a auxiliar. Suas contribuições são termos locais definidos através de soluções  $|\phi_i\rangle$  da equação de Schrodinger para átomos isolados. Próximo ao núcleo, as funções de onda de valência relevantes podem ser expressas como uma superposição de ondas parciais com coeficientes desconhecidos, já que  $|\phi_i\rangle$  será um conjunto base,

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i C_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.45)$$

O índice  $i$ , expresso acima, refere-se a um sítio  $R$ , aos índices de momento angular  $(l, m)$  e a um índice que diferencia ondas parciais com o mesmo número quântico e momento angular no mesmo sítio. A equação (2.45) é válida para  $|\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{c,R}$ , onde  $\vec{R}_R$  é a posição do núcleo no sítio  $R$ . As ondas parciais devem ser normalizadas além de um certo raio,  $r_{c,R}$ , já que não são necessariamente estados ligados.

Os resultados obtidos via método PAW independem de onde as ondas parciais são truncadas, com a ressalva de que não seja feito próximo aos núcleos. Assim, para os estados de valência, para cada onda parcial, escolhe-se uma onda parcial auxiliar  $|\tilde{\phi}\rangle$ . Contudo, para definir a contribuição local  $S_R$  para o operador de transformação é necessário usar a identidade:

$$|\phi_i\rangle = (1 + S_R)|\tilde{\phi}_i\rangle \Rightarrow S_R|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle, \quad (2.46)$$

onde  $(1 + S_R)$  modifica a função de onda apenas localmente. Assim,  $|\phi_i\rangle$  são ondas parciais e  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  são contrapartidas auxiliares e ambas tornam-se par-idênticas além de um certo raio  $r_c$ :

$$\phi_i(\vec{r}) = \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \quad \text{para} \quad |\vec{r} - \vec{R}_R| > r_{c,R}. \quad (2.47)$$

O operador de transformação será aplicado a uma função de onda auxiliar arbitrária, contudo, é necessário que a função de onda auxiliar seja expandida localmente em ondas parciais auxiliares, como:

$$\tilde{\psi}(\vec{r}) = \sum_i \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.48)$$

para  $|\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{c,R}$ . No qual,  $|\tilde{p}_i\rangle$  é a definição das funções projetoras, que estabelece o caráter local das funções de onda auxiliares na região atômica.

Com a expressão (2.48), temos  $\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1$ , válido dentro de  $r_c$ , além de ser uma expressão válida para qualquer função de onda auxiliar  $|\tilde{\phi}\rangle$  em que a expansão possa ocorrer localmente em ondas parciais auxiliares  $|\tilde{\phi}_i\rangle$ , se  $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_i \rangle = \delta_{i,j}$ .

Combinando as equações (2.46) e (2.48):

$$S_R|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i S_R|\tilde{\phi}_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle, \quad (2.49)$$

com o operador de transformação sendo escrito da seguinte forma:

$$\tau = 1 + \sum_i (|\tilde{\phi}_i\rangle - |\phi_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|, \quad (2.50)$$

onde a soma é feita sobre todas as ondas parciais de todos os átomos. Finalmente, a função de onda pode ser escrita como:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_R (|\tilde{\psi}_R^1\rangle - |\psi_R^1\rangle), \quad (2.51)$$

onde:

$$|\psi_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\phi_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle \quad e \quad |\tilde{\psi}_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle. \quad (2.52)$$

Dessa forma, longe dos átomos as ondas parciais são par-idênticas (2.47),  $\psi(\vec{r}) = \tilde{\psi}(\vec{r})$ . Quando próxima aos átomos, a função de onda verdadeira é construída a partir de ondas parciais,  $\psi(\vec{r}) = \psi_R^1(\vec{r})$ , com a correta estrutura nodal. Os termos perdidos no truncamento são parcialmente contados pelas ondas planas, explicando a rapidez na convergência das expansões de ondas parciais.

De maneira resumida e direta podemos dizer que a função de onda real (2.51) pode ser escrita como:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle - \sum_i (|\tilde{\phi}_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle, \quad (2.53)$$

onde o primeiro termo do lado direito é uma função de onda auxiliar, idêntica a função de onda verdadeira fora das esferas. O segundo termo consiste nas funções de ondas parciais, que são soluções da equação de Schroedinger para o átomo isolado. E o último termo tem como função cancelar a função auxiliar dentro da região atômica e a contribuição de ondas parciais fora da região atômica.

Para os elétrons da região do caroço utiliza-se a aproximação de caroço congelado, ou seja, a densidade e a energia desses elétrons devem ser idênticas aos dos correspondentes elétrons dos átomos isolados. A forma estrutural das funções de onda de valência que representam os orbitais de KS de uma partícula para os elétrons do caroço possuem a mesma forma da função dos elétrons de valência,

$$|\psi_i^c\rangle = |\tilde{\psi}_i^c\rangle + |\phi_i^c\rangle - |\tilde{\phi}_i^c\rangle, \quad (2.54)$$

no qual  $i$  é o índice dos estados do caroço. Neste caso, não é necessário definir funções projetoras,

pois os coeficientes das ondas parciais são sempre iguais à unidade para os estados de caroço.

De posse da expressão (2.51) pode-se calcular o valor esperado de um operador  $A$  e, assim, pode-se obter as quantidades físicas de interesse.

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tau^t A \tau | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle, \quad (2.55)$$

onde  $f_n$  são as ocupações dos estados de valência,  $n$  é o índice que designa o número de banda, dos pontos  $\vec{k}$  e de *spin*, e  $N_c$  é o número de estados do caroço. A primeira soma ocorre para os estados de valência e a segunda para os estados do caroço  $|\phi_n^c\rangle$ .

Reescrevendo o valor esperado com as contribuições individuais, temos:

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n (\langle \tilde{\psi}_n | A | \tilde{\psi}_n \rangle + \langle \psi_n^1 | A | \psi_n^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_n^1 | A | \tilde{\psi}_n^1 \rangle) + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle. \quad (2.56)$$

Então, pode-se escrever a energia total, a qual se divide em três partes:

$$E([\tilde{\psi}_n], R_i) = \tilde{E} + \sum_R (E_R^1 + \tilde{E}_R^1). \quad (2.57)$$

As funções suaves estão relacionadas às ondas planas avaliadas sobre um *grid* igualmente espaçado no espaço real e recíproco, sendo similar às expressões de PPs:

$$\begin{aligned} \tilde{E} = \sum_n \langle \tilde{\psi}_n | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\psi}_n \rangle + \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{[\tilde{\rho}(\vec{r}) + \tilde{Z}(\vec{r})][\tilde{\rho}(\vec{r}') + \tilde{Z}(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ + \int d^3 r \tilde{\rho}(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\tilde{\rho}]) + \int d^3 r v(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.58)$$

onde  $\tilde{Z}(\vec{r})$  é uma dependência angular da densidade do caroço. Os dois últimos termos consistem em correções centradas nos átomos e podem ser avaliadas com uma expansão de harmônicos esféricos sobre um *grid* radial. Para descrever a estrutura nodal das funções de onda, é necessário um *grid* radial logarítmico que, fica mais denso próximo ao núcleo.

As outras duas contribuições energéticas são dadas respectivamente por:

$$\begin{aligned} E_R^1 = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle + \sum_{n \in R} \langle \psi_n^c | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_n^c \rangle \\ + \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{[\rho^1(\vec{r}) + Z(\vec{r})][\rho^1(\vec{r}') + Z(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d^3 r \rho^1(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\rho^1]), \end{aligned} \quad (2.59)$$

$$\begin{aligned} \tilde{E}_R^1 = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \psi_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\tilde{\rho}^1(\vec{r}) + \tilde{Z}(\vec{r})][\tilde{\rho}^1(\vec{r}') + \tilde{Z}(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ + \int d^3r \tilde{\rho}^1(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\tilde{\rho}^1]) + \int d^3r \bar{v}(\vec{r}) \tilde{\rho}^1(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.60)$$

onde para definir a densidade de carga nuclear,  $Z(\vec{r})$ , faz-se a soma das funções  $\delta$  sobre os sítios nucleares,  $Z(\vec{r}) = -\sum_R Z_R \delta(\vec{r} - \vec{R})$ , em que  $Z_R$  é o número atômico. Nas equações (2.58) e (2.60) introduziu-se um potencial  $v(\vec{r})$  e  $\bar{v}(\vec{r})$ , isso porque o potencial auto-consistente resultante das ondas planas não é suave. Com isso, auxilia-se na convergência das ondas planas, sem alterar os resultados. Agora que o funcional de energia total é conhecido, outras quantidades que caracterizam o sistema podem ser avaliadas. As aproximações no método PAW ficam incorporadas no funcional de energia total, com a expansão de ondas planas para funções de ondas auxiliares controladas pela energia de corte de ondas planas:  $E_c = \frac{1}{2} G_{max}^2$ , e as expansões em ondas parciais.

#### 2.4.2 Pacote Computacional VASP

O método PAW está implementado em diversos códigos computacionais para cálculos de estrutura eletrônica, dentre eles, o VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) [48, 49]. Esse é o pacote computacional que escolhemos neste trabalho, principalmente, devido ao grande sucesso na obtenção de resultados e à alta eficiência que esse código apresenta. O VASP é muito utilizado para cálculos de estrutura eletrônica e dinâmica molecular, ele é baseado em cálculos de primeiros princípios, e possibilita a obtenção de: otimização estrutural, estrutura de bandas, densidade dos estados (DOS), propriedades óticas, magnéticas, momento de dipolo e várias outras propriedades. O VASP faz uso de condições periódicas de contorno, sendo assim, para sistemas não-periódicos (clusters, por exemplo) os cálculos são possíveis graças a utilização de células unitárias (supercélula), com separação suficiente entre suas imagens, para que o sistema possa ser considerado não-periódico.

Para realizar um cálculo com o VASP são necessários quatro arquivos de entrada: INCAR, KPOINTS, POSCAR e POTCAR. O INCAR contém informações sobre os parâmetros que controlam o cálculo como, por exemplo, convergência da densidade de carga, energia de corte, convergência da energia total e das forças sobre os átomos, entre outros. O KPOINTS possui informações sobre os pontos  $\vec{k}$ , para a integração da Zona de Brillouin. O POSCAR contém informações referentes a estrutura do sistema (coordenadas dos átomos, tamanho da supercélula, parâmetros de rede, vetores da rede de Bravais). No caso de sistemas não-periódicos ou parcialmente periódicos (não interagentes), o POSCAR possui informações para a construção de uma “caixa” (supercélula), que será usada para evitar interação entre o sistema e suas imagens. E, finalmente, o POTCAR possui todas as informações necessárias sobre as espécies químicas, por exemplo, elétrons de valência, parâmetros energéticos, entre outros, sendo este fornecido pelos desenvolvedores do pacote computacional para cada elemento químico.

Todos os cálculos realizados nesse trabalho passaram, em um primeiro momento, pela fase de testes de convergência, onde os principais parâmetros de cálculo foram testados como, por exemplo, energia de corte, número de pontos  $\vec{k}$ , tamanho de caixa, critérios de convergência de energia e força.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 *Bulk* de Rh

Antes do estudo dos clusters de *Rh* faz-se necessário, primeiramente, entender como esse elemento químico se comporta em sua fase cristalina. Dessa forma, inicialmente realizamos um estudo das propriedades estruturais, energéticas e magnéticas de *Rh* em sua fase cristalina (*bulk*). Esse estudo foi realizado com o propósito de comparar os dados obtidos com os resultados posteriores para os clusters de *Rh* e, além disso, testar a confiabilidade da metodologia utilizada neste trabalho, comparando os resultados obtidos via simulação computacional com dados experimentais, bem estabelecidos na literatura. E, dessa forma, verificar se a metodologia empregada neste trabalho consiste em uma ferramenta que fornece resultados em boa concordância com os resultados da literatura.

Realizamos cálculos de primeiros princípios para o *bulk* de *Rh* baseados na DFT utilizando um funcional de troca e correlação semilocal (GGA-PBE) e as equações de KS foram resolvidas utilizando o método PAW. Todos os cálculos foram realizados com o código computacional VASP, onde as estruturas de equilíbrio foram obtidas, após testes de convergência, quando as forças atômicas eram menores que  $0,010 \text{ eV}/\text{Å}$ , a energia total convergida em valores com diferença menor que  $10^{-6} \text{ eV}$  e energia de corte de  $247,408 \text{ eV}$ . Para a integração na Zona de Brillouin foram realizados testes para cada rede cristalina de maneira a buscar o correto número de pontos  $\vec{k}$ . De maneira geral, isso foi obtido usando o processo automático de geração do mesh de pontos  $\vec{k}$ , com uma densidade de 50 pontos  $\vec{k}$ .

Para determinar a fase cristalina do *Rh*, realizamos cálculos para as principais estruturas cristalinas: estrutura cúbica simples (SC - *Simple-Cubic*), cúbica de corpo centrada (BCC - *Body-Centered Cubic*), cúbica de face centrada (FCC - *Face-Centered Cubic*) e hexagonal compacta (HCP - *Hexagonal Closed-Packed*), como é mostrado na Figura 3.1.

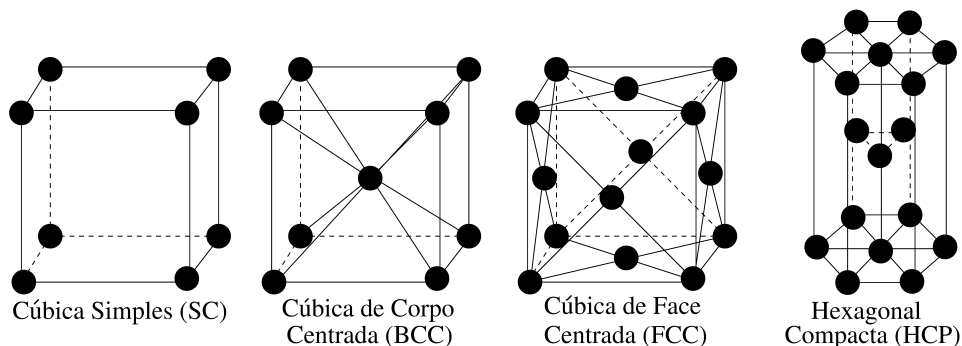


Figura 3.1 - Estruturas cristalinas: estrutura cúbica simples (SC), cúbica de corpo centrada (BCC), cúbica de face centrada (FCC) e hexagonal compacta (HCP).

Os resultados dos cálculos para o *bulk* de *Rh* nas diferentes estruturas cristalinas são mostrados na Tabela 3.1, onde confirmamos que a estrutura mais estável para o *Rh* é uma estrutura do tipo FCC, assim como é relatado na literatura [50]. Além disso, são apresentadas as propriedades

estruturais, energéticas e magnéticas para o *bulk* de *Rh*, sendo esta uma parte fundamental, pois possibilitará uma maior compreensão para o estudo dos clusters de *Rh*, o qual será mostrado nas próximas seções.

As análises das propriedades estruturais para todos os sistemas estudados nessa dissertação são baseadas nos conceitos de número de coordenação efetivo (*ECN*) e comprimento médio de ligação  $d_{av}$ . O conceito de *ECN* consiste basicamente em analisar a distância e o número de átomos vizinhos atribuindo um peso diferente para cada comprimento de ligação,  $d_{ij}$ , entre um átomo  $i$  e seus átomos vizinhos  $j$ . Todos os pesos são calculados em relação ao comprimento médio de ligação,  $d_{av}^i$ , que deve ser calculado para cada átomo  $i$ . O *ECN* e o  $d_{av}$  são calculados de forma autoconsistente através das seguintes equações [51, 52]:

$$ECN_i = \sum_j \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right], \quad (3.1)$$

onde o comprimento médio de ligação é definido como:

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}. \quad (3.2)$$

Assim, os valores médios para *ECN* e  $d_{av}$  de um sistema contendo  $N$  átomos pode ser obtido por:

$$ECN = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N ECN_i, \quad (3.3)$$

$$d_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{av}^i. \quad (3.4)$$

A partir do valor da energia total para o *bulk* e o cálculo do átomo livre de *Rh*, podemos calcular a energia de coesão ( $E_{coe}$ ) das estruturas cristalinas. A energia de coesão é dada pela diferença entre a energia total do *bulk* de *Rh* ( $E_{tot}^{bulk}$ ) por átomo e a energia total do átomo livre de *Rh* ( $E_{tot}^{átomo\ livre}$ ), ou seja,

$$E_{coe} = E_{tot}^{bulk} - E_{tot}^{átomo\ livre}. \quad (3.5)$$

Podemos observar na Tabela 3.1 que os valores obtidos, para a estrutura cristalina mais estável



(FCC), para o parâmetro de rede ( $a_0$ )<sup>2</sup>, comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ), número de coordenação efetivo ( $ECN$ ), momento magnético total ( $m_T$ ) e energia de coesão ( $E_{coh}$ ) possuem uma boa concordância com a literatura, respeitando um limite de erro mínimo. Em relação às propriedades estruturais, os erros são menores do que 1%, ou seja, erros de 0,52%, 0,74% e 0% para  $a_0$ ,  $d_{av}$  e  $ECN$ , respectivamente. O valor nulo para o momento magnético foi reproduzido via simulação computacional. E, no caso da propriedade energética, obtivemos um erro de 1,21% em relação ao valor experimental da energia de coesão. Dessa forma, com os resultados obtidos para o cristal de  $Rh$ , podemos concluir que a metodologia de cálculo empregada nesse trabalho é satisfatória e pode ser aplicada para os cálculos dos clusters de  $Rh$ .

Estrutura	$a_0$ e $c_0$ (Å)	$d_{av}$ (Å)	$ECN$	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$E_{coh}$ (eV/átomo)
SC	2,53	2,53	6,00	0,02	-5,04
BCC	3,06	2,74	11,63	0,44	-5,49
FCC	3,82 (0,52%)	2,71 (0,74%)	12,00 (0%)	0,00 (0%)	-5,82 (1,21%)
HCP	2,71	2,71	12,00	0,03	-5,79
	$c_0 = 4,38$				

Tabela 3.1 - Propriedades do *bulk* de  $Rh$ : parâmetros de rede ( $a_0$  e  $c_0$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ), número de coordenação efetivo ( $ECN$ ), momento magnético total ( $m_T$ ) e energia de coesão ( $E_{coe}$ ). Os valores entre parênteses são as porcentagens de erro em relação aos valores experimentais [50].

## 3.2 Clusters de $Rh_n$ ( $n = 2$ a 15 átomos)

### 3.2.1 Testes de Convergência para os Clusters de $Rh_n$

Inicialmente, realizamos testes para determinar os principais parâmetros envolvidos na convergência dos cálculos computacionais para os clusters de  $Rh_n$  com  $n$  de 2 a 15 átomos, como: (i) energia de corte necessária para a precisa otimização dos clusters, (ii) tamanho da supercélula que conterá os clusters de  $Rh$ , (iii) convergência em força e (iv) convergência em energia. Os testes foram realizados para dois clusters de  $Rh$  com 15 átomos (configurações  $A$  e  $B$ ), assim como é mostrado na Figura 3.2 e as conclusões foram generalizadas para os demais cálculos.

Nas Tabelas 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5 são apresentados os resultados dos testes realizados para os parâmetros de convergência em função de algumas propriedades como: diferença de energia total ( $\Delta E_{tot}^{AB} = E_{tot}^B - E_{tot}^A$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ). A Tabela 3.2 apresenta os valores das propriedades a medida que variamos o tamanho da supercélula, ou seja, a medida que alteramos o comprimento lateral da caixa cúbica utilizada para simulação. Podemos observar que caixas com tamanhos de lado a partir de 17 Å são suficientes para evitar interações entre os clusters e suas respectivas

<sup>2</sup>A obtenção dos parâmetros de rede ocorreram através de cálculos usando tensor de *stress*, usando o dobro do valor de energia de corte sugerida pelo VASP. Realizamos a relaxação estrutural dos átomos no seu estado fundamental até a convergência, e reiniciamos o cálculo para as posições finais relaxadas, até que somente um passo iônico seja necessário para a convergência.

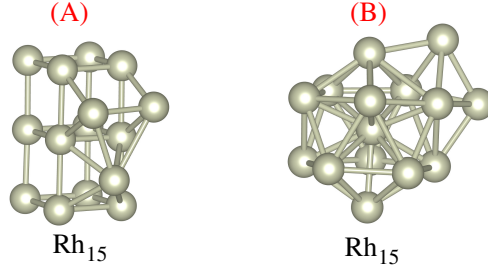


Figura 3.2 - Configurações *A* e *B* utilizadas na realização dos testes de convergência para os clusters de  $Rh_{15}$ .

imagens.

Lado (Å)	$\Delta E_{tot}^{AB}$ (eV)	(A)			(B)		
		$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	ECN	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	ECN
9	2,70	5,00	2,45	4,01	17,00	2,62	6,29
11	1,32	3,00	2,45	4,00	17,00	2,62	6,28
13	1,35	3,00	2,44	4,00	15,00	2,61	6,28
15	1,36	3,00	2,45	4,01	15,00	2,61	6,29
17	1,36	3,00	2,45	4,01	15,00	2,62	6,29
19	1,37	3,00	2,45	4,01	15,00	2,62	6,29

Tabela 3.2 - Variação do tamanho da supercélula (caixa cúbica) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^{AB}$ ), momento magnético total das configurações *A* e *B* ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação das configurações *A* e *B* ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo das configurações *A* e *B* (ECN).

Definido o tamanho da caixa de simulação, realizamos testes para determinar o valor da energia de corte (ENCUT). Na Tabela 3.3 mostramos os valores de algumas propriedades dos clusters de  $Rh_{15}$  a medida que variamos o ENCUT. Verificamos que o aumento da energia de corte leva à estabilização das propriedades estudadas. Assim, podemos afirmar que o ENCUT a partir de 1,500xENMAX é suficiente para a otimização estrutural dos clusters de  $Rh$ .

ENCUT (eV)	$\Delta E_{tot}^{AB}$ (eV)	(A)			(B)		
		$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	ECN	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	ECN
0,500xENMAX	-0,49	1,00	2,45	4,01	7,00	2,62	6,29
0,700xENMAX	-2,10	5,00	2,45	4,01	15,00	2,62	6,29
0,900xENMAX	-1,29	3,00	2,45	4,01	15,00	2,62	6,29
1,000xENMAX	-1,34	3,00	2,45	4,01	15,00	2,62	6,29
1,100xENMAX	-1,34	3,00	2,43	4,01	15,00	2,61	6,29
1,125xENMAX	-1,34	3,00	2,44	4,00	15,00	2,62	6,33
1,300xENMAX	-1,36	3,00	2,45	4,01	15,00	2,61	6,29
1,500xENMAX	-1,35	3,00	2,45	4,01	15,00	2,62	6,29
1,600xENMAX	-1,35	3,00	2,45	4,01	15,00	2,62	6,29
1,700xENMAX	-1,34	3,00	2,45	4,01	15,00	2,62	6,29
2,000xENMAX	-1,34	3,00	2,45	4,01	15,00	2,62	6,29

Tabela 3.3 - Variação da energia de corte (ENCUT) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^{AB}$ ), momento magnético total das configurações *A* e *B* ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação das configurações *A* e *B* ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo das configurações *A* e *B* (ECN). O valor da energia de corte é calculado em termos do valor padrão que é sugerido pelo VASP para o  $Rh$  (ENMAX = 247,408 eV).

Além disso, testamos parâmetros relacionados à convergência dos cálculos em energia (EDIFF) e força (EDIFFG) que podem ser visualizados nas Tabelas 3.4 e 3.5, onde destacamos algumas propriedades em função desses parâmetros. Constatamos que valores a partir de  $10^{-5}$  eV para

a convergência em energia e valores a partir de  $0,025 \text{ eV}/\text{Å}$  para a convergência em força são suficientes para a otimização das estruturas geométricas.

EDIFF (eV)	$\Delta E_{tot}^{AB}$ (eV)	(A)			(B)		
		$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	ECN	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	ECN
$10^{-2}$	1,35	3,00	2,44	3,97	15,00	2,61	6,28
$10^{-3}$	1,35	3,00	2,44	4,01	15,00	2,60	6,28
$10^{-4}$	1,35	3,00	2,45	4,01	15,00	2,61	6,29
$10^{-5}$	1,35	3,00	2,45	4,01	15,00	2,62	6,29
$10^{-6}$	1,35	3,00	2,45	4,01	15,00	2,62	6,29

Tabela 3.4 - Variação da convergência em energia (EDIFF) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^{AB}$ ), momento magnético total das configurações A e B ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação das configurações A e B ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo das configurações A e B (ECN).

EDIFFG (eV/Å)	$\Delta E_{tot}^{AB}$ (eV)	(A)			(B)		
		$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	ECN	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	ECN
-0,100	1,32	3,00	2,44	4,01	15,00	2,61	6,29
-0,075	1,32	3,00	2,44	4,01	15,00	2,62	6,29
-0,050	1,32	3,00	2,45	4,01	15,00	2,62	6,28
-0,025	1,35	3,00	2,45	4,01	15,00	2,62	6,29
-0,010	1,35	3,00	2,45	4,01	15,00	2,62	6,29

Tabela 3.5 - Variação da convergência em força (EDIFFG) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^{AB}$ ), momento magnético total das configurações A e B ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação das configurações A e B ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo das configurações A e B (ECN).

Em suma, os cálculos de otimização realizados para os clusters de  $Rh_n$  foram baseados na DFT utilizando a aproximação do gradiente generalizado (GGA-PBE) e para resolver as equações de Kohn-Sham empregamos o método PAW (implementado no pacote computacional VASP). Todos os cálculos para os clusters foram realizados com uma caixa cúbica de  $17 \text{ Å}$  de lado e energia de corte de  $1,5 \times \text{ENMAX}$ , usando um único ponto  $\vec{k}$  (ponto gama) para a integração da Zona de Brillouin. Todos os cálculos foram convergidos para forças atômicas menores que  $0,025 \text{ eV}/\text{Å}$  e a convergência da energia total foi obtida para  $10^{-6} \text{ eV}$ .

### 3.2.2 Geração das Estruturas de $Rh_n$

O conhecimento da estrutura atômica de clusters é fundamental para a determinação das propriedades via cálculos teóricos. Experimentalmente não é possível identificar diretamente a estrutura atômica de clusters devido principalmente à complexidade envolvida no estudo de sistemas manométricos [3]. No entanto, as técnicas experimentais contribuem de maneira indireta, com informações referentes às propriedades dos clusters como, por exemplo, o momento magnético total. Dessa forma, estudos teóricos via simulação computacional são muito importantes para a determinação e busca das estruturas de mínima energia.

Para a realização do estudo dos clusters de  $Rh_n$  ( $n = 2$  a  $15$  átomos), primeiramente, construímos um conjunto de configurações baseando-se em princípios físicos (*design principles*). Buscamos variar os tipos estruturais, com a intenção de criar um conjunto de estruturas diversificado, contendo geometrias abertas, compactas, fechadas, planares, entre outras. Além disso,

este conjunto foi ampliado e completado com configurações reportadas na literatura [30]. A quantidade de estruturas criadas foi de 2 vezes  $n$  para cada tamanho ( $n$  é o número de átomos), o que resultou em aproximadamente 300 cálculos computacionais. Realizamos, também, cálculos para isômeros magnéticos (diferentes configurações magnéticas), a fim de buscar as estruturas de mais baixa energia, isto é, as estruturas mais prováveis de serem obtidas experimentalmente.

Dessa forma, realizamos cálculos de primeiros princípios para o conjunto de estruturas dos clusters de  $Rh_n$ , e analisamos essas configurações a partir dos seguintes tópicos: energia relativa total, comprimento médio de ligação, número de coordenação efetivo, energia de ligação e momento magnético total. A partir da análise da energia relativa total, identificamos um conjunto de configurações de mais baixa energia para cada tamanho e realizamos cálculos da energia de ligação, da densidade de estados, centro de gravidade dos estados  $d$  ocupados e frequências vibracionais, a fim de melhorar o entendimento do comportamento das estruturas mais estáveis.

A Figura 3.3 mostra as variações da energia relativa total ( $\Delta E_{tot}$ ) e  $m_T$  em função do número de configurações dos clusters de  $Rh_n$ . A energia relativa total é calculada em relação a estrutura mais estável de cada tamanho (número de átomos) através da seguinte equação:

$$\Delta E_{tot} = E_{tot}^{cluster} - E_{tot}^{low} , \quad (3.6)$$

onde  $E_{tot}^{cluster}$  é a energia total de uma dada configuração de  $Rh_n$  e  $E_{tot}^{low}$  é a energia total da configuração de mais baixa energia. Nesta figura, podemos observar o intervalo energético para as estruturas estudadas neste trabalho. Também podemos notar a variação do momento magnético total, onde constatamos que os clusters de  $Rh$  possuem valores de  $m_T$  não nulos, sendo essa uma constatação muito interessante e que deve ser destacada, uma vez que, macroscopicamente, o  $Rh$  apresenta  $m_T$  nulo na fase cristalina mais estável. Além disso, a grande variação dos valores de momento magnético total de nossas configurações de clusters mostra a grande diversidade eletrônica de nosso conjunto de configurações, que pode estar associada à diversidade estrutural.

Na Figura 3.4 temos as variações do comprimento médio de ligações ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) em função do número de configurações dos clusters de  $Rh_n$ . Através da figura, podemos confirmar a diversidade estrutural do nosso conjunto de configurações, dada a grande variabilidade dos valores de  $d_{av}$  e  $ECN$  em função da quantidade de estruturas estudadas neste trabalho. Observamos alterações nas propriedades estruturais para configurações diferentes com a mesma quantidade de átomos. Nosso conjunto abrange, estruturas abertas (grandes valores de  $d_{av}$  e pequenos valores de  $ECN$ ), fechadas (grandes valores de  $ECN$ ), estruturas bi e tri-dimensionais, estruturas simétricas e estruturas distorcidas.

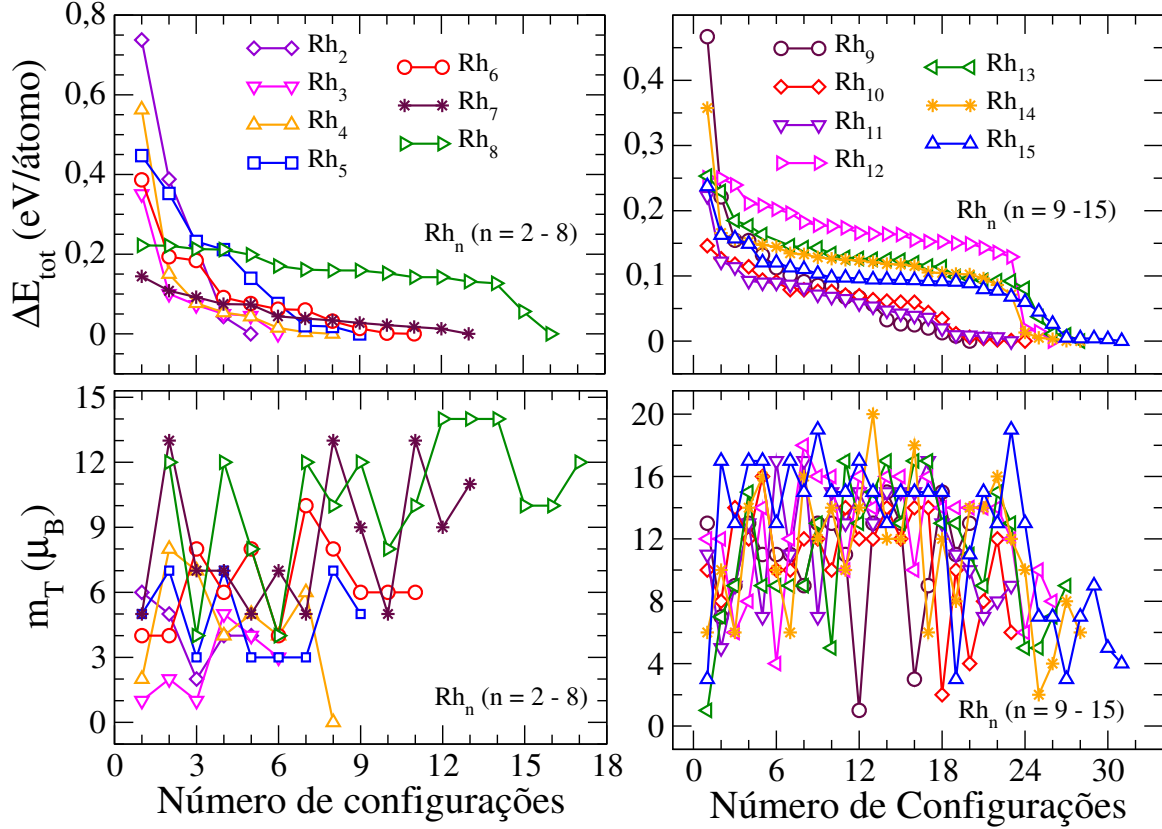


Figura 3.3 - Energia relativa total ( $\Delta E_{tot}$ ) em relação a estrutura de mais baixa energia e momento magnético total ( $m_T$ ) para todas as configurações estudadas de  $Rh_n$ .  $\Delta E_{tot} = E_{tot}^{cluster} - E_{tot}^{low}$ .

### 3.2.3 Estabilidade Energética

As estruturas de mais baixa energia para os clusters de  $Rh_n$  e seus primeiros isômeros energéticos (considerando o critério  $\Delta E_{tot} < 10$  meV/átomo) são mostradas na Figura 3.5, na qual destacamos algumas propriedades abaixo de cada estrutura mostrada, como:  $\Delta E_{tot}$ ,  $m_T$ ,  $d_{av}$  e  $ECN$ . O número de isômeros obtidos não é o mesmo para todos os tamanhos de clusters de  $Rh_n$ , por exemplo, encontramos somente um isômero para  $n = 4, 9, 13$  e quatro isômeros para  $n = 10, 11, 15$ , os quais apresentam diferenças no  $m_T$  e nas propriedades estruturais, ( $d_{av}$  e  $ECN$ ). A intenção de considerar isômeros em um determinado intervalo energético remete ao fato de que em condições experimentais, esperamos que ocorra uma grande variação dos valores de momento magnético total e leves mudanças estruturais.

Seguindo o critério energético para estruturas isômeras ( $\Delta E_{tot} < 10$  meV/átomo), verificamos situações em que temos isômeros magnéticos, ou seja, estruturas similares geometricamente, porém, com diferentes valores de  $m_T$ , por exemplo, para  $n = 9$ . Temos também situações com a formação de isômeros estruturais, ou seja, estruturas degeneradas com geometrias completamente diferentes como, por exemplo,  $n = 6$ . A riqueza na variação de isômeros magnéticos pode ser destacada ao observarmos os clusters de tamanhos  $n = 10, 11, 14, 15$ , para os quais encontramos estruturas degeneradas energeticamente, similares estruturalmente e com pequenas variações nos valores de momento magnético total.

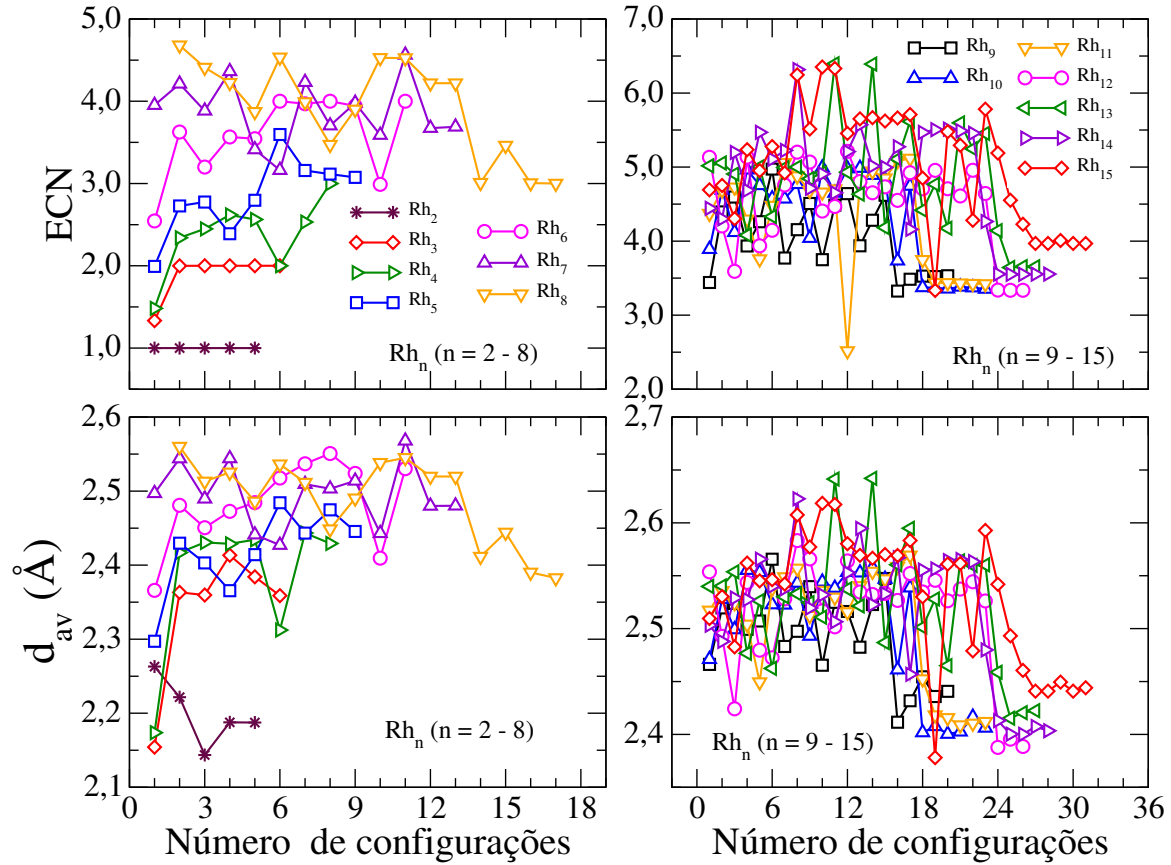


Figura 3.4 - Número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) e comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) para todas as configurações estudadas de  $Rh_n$ .

Na Figura 3.6 são destacados somente os clusters mais estáveis (mais prováveis de serem obtidos experimentalmente), onde é possível visualizar o padrão estrutural para clusters de  $Rh_n$ , que é um padrão estrutural aberto. A medida que átomos são adicionados, segue-se um padrão de crescimento que é fundamentado no estabelecimento de ligações com ângulo reto. Esse padrão é evidenciado claramente ao observarmos os clusters de  $Rh_8$  e  $Rh_{12}$ , para os quais há formação de estruturas cúbicas (cubos). Para  $Rh_8$  observamos a formação de um cubo perfeito e para  $Rh_{12}$  a formação de dois cubos sobrepostos. Abaixo de cada estrutura mostra-se a energia de ligação por átomo ( $E_b$ ), a qual é dada por:

$$E_b = E_{tot}^{low/átomo} - E_{tot}^{átomo livre}, \quad (3.7)$$

onde  $E_{tot}^{low/átomo}$  é a energia total por átomo da configuração mais estável e  $E_{tot}^{átomo livre}$  é a energia total do átomo livre. Como era esperado, a energia de ligação é crescente em módulo, ou seja, conforme aumenta-se o número de átomos ocorre um aumento que tende ao valor da energia de coesão do *bulk* de  $Rh$ .

Na literatura existem algumas questões em aberto referentes a evolução dos clusters de  $Rh$  em função do tamanho (número de átomos) como, por exemplo, quais são as estruturas mais estáveis para  $Rh$ ? Estruturas do tipo aberto (baixa coordenação) ou do tipo compacto (alta

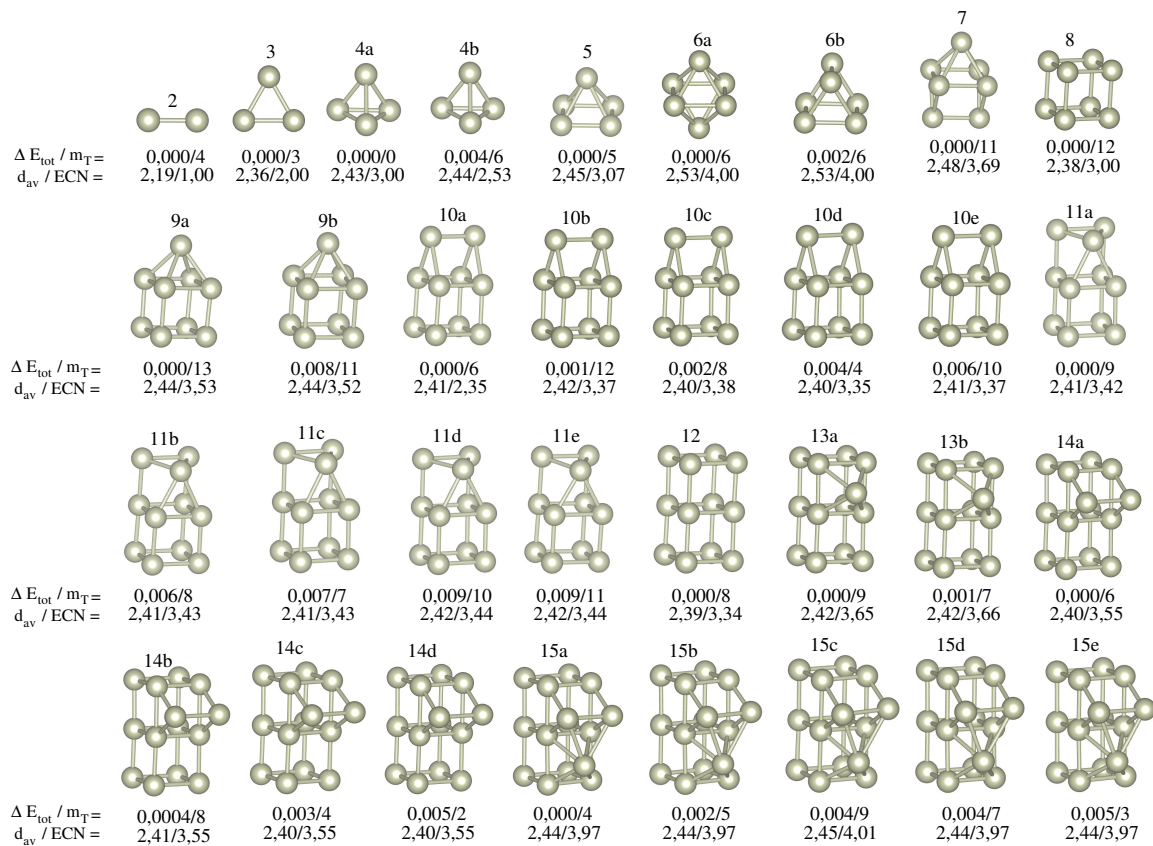


Figura 3.5 - Estruturas de mais baixa energia para os clusters de  $Rh$  de 2 a 15 átomos e seus primeiros isômeros energéticos ( $\Delta E_{tot} < 10$  meV/átomo). Abaixo de cada estrutura temos:  $\Delta E_{tot}$  (eV/átomo),  $m_T$  ( $\mu_B$ ),  $d_{av}$  (Å) e ECN.

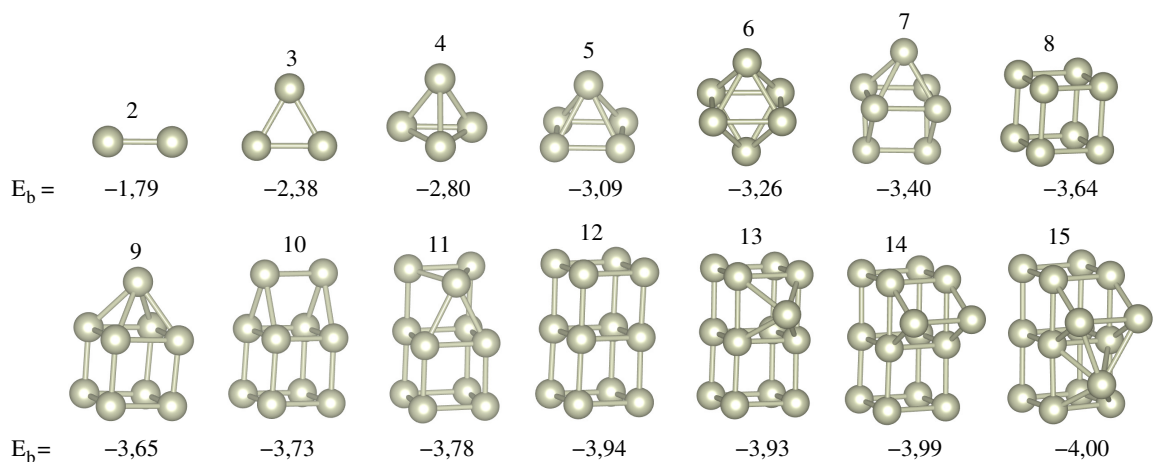


Figura 3.6 - Estruturas de mais baixa energia dos clusters de  $Rh_n$  de 2 a 15 átomos. Abaixo a cada estrutura são mostrados os valores da energia de ligação,  $E_b$  (eV).

coordenação)? Essa discussão é fundamentada tanto em trabalhos teóricos como experimentais, onde há um conjunto de trabalhos que afirmam que as estruturas mais estáveis de  $Rh$  são abertas [53–55], já que os modelos abertos encontram grande concordância com dados experimentais para propriedades magnéticas. Já outro conjunto de trabalhos alegam que as estruturas mais estáveis devem ser compactas [56,57], pois esses modelos de estruturas compactas possuem boa concordância com os espectros vibracionais de estruturas obtidas via experimento.

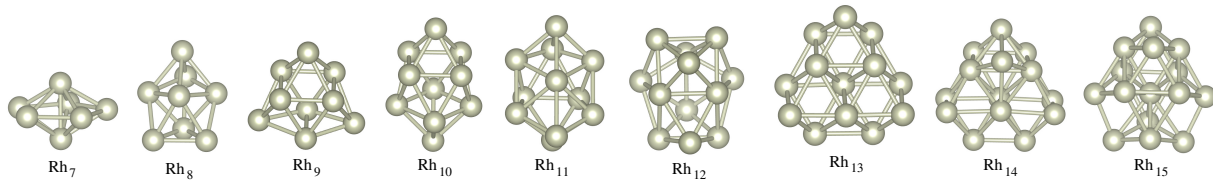


Figura 3.7 - Melhores estruturas compactas do conjunto estrutural para os clusters de  $Rh_n$  de 7 a 15 átomos (para os clusters de 2 a 6 átomos as estruturas são consideradas abertas e as mesmas para funcionais PBE e funcionais híbridos [30]).

	$Rh_7$	$Rh_8$	$Rh_9$	$Rh_{10}$	$Rh_{11}$	$Rh_{12}$	$Rh_{13}$	$Rh_{14}$	$Rh_{15}$
$\Delta E_{tot}(eV)$	0,12	1,27	0,24	0,35	0,47	1,75	1,05	1,35	1,07

Tabela 3.6 - Diferença em energia entre as melhores estruturas abertas e compactas do conjunto de estruturas para  $n \geq 7$ , usando o funcional PBE. Os valores indicam a maior estabilidade para as estruturas abertas.

Em nosso trabalho, empregamos cálculos de primeiros princípios para estudar os clusters de  $Rh_n$  de 2 a 15 átomos usando o funcional de troca e correlação PBE. Encontramos que as estruturas mais estáveis para  $Rh$  são estruturas abertas, assim como reportado em [30]. Na referência [30] foi estabelecido que o funcional PBE descreve de forma satisfatória os clusters de  $Rh$  e, além disso, foi constatado que o funcional PBE favorece estruturas abertas, obtendo excelente concordância para os valores de momento magnético total teóricos em comparação aos experimentais. Todavia, nesse mesmo trabalho, reporta-se que estruturas compactas (fechadas, com grandes valores de coordenação) são obtidas como sendo as mais estáveis para funcionais de troca e correlação híbridos, em boa concordância com resultados experimentais para propriedades vibracionais.

Nesse sentido, na Figura 3.7 reportamos as melhores estruturas compactas do nosso conjunto estrutural, de maneira a poder comparar os resultados de propriedades para os dois tipos de estruturas (abertas e compactas). Tornando, assim, nosso trabalho o mais completo possível, haja vista, a possibilidade experimental de se obterem ambas as estruturas para um dado intervalo de energia. Na figura são evidenciadas as estruturas compactas de  $n = 7$  a  $n = 15$  porque para estruturas pequenas (menores ou iguais a  $n = 6$ ) temos as mesmas estruturas como representantes de modelos compactos e abertos. Na Tabela 3.6, mostramos a diferença energética calculada em relação as principais estruturas compactas do nosso conjunto estrutural, calculadas com o funcional PBE, em relação as estruturas mais estáveis (abertas). Podemos observar, via energia relativa total, a maior estabilidade das estruturas abertas em relação as estruturas compactas.

Fica evidente da tabela acima, que as estruturas mais estáveis para  $Rh$  em fase gasosa, via cálculos com PBE, são configurações do tipo estrutural aberto. No entanto, ao longo desse trabalho vamos procurar entender a questão da adsorção de clusters abertos e compactos sobre substratos. Portanto, vamos verificar se ocorre alteração na estabilidade dos sistemas mudando o ambiente químico, fase gasosa e sobre um substrato. Dessa forma, seremos capazes de com-



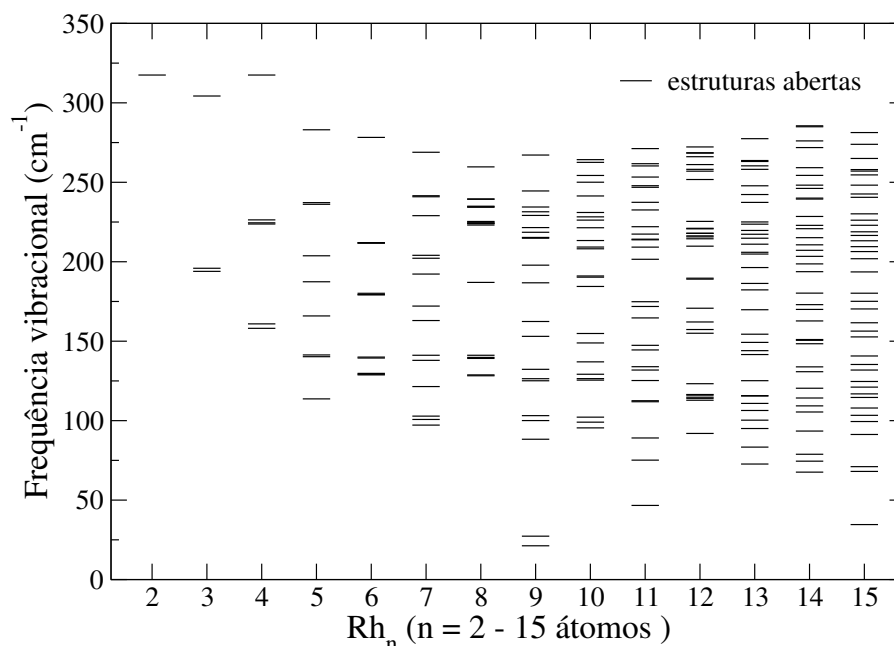


Figura 3.8 - Frequências vibracionais para as estruturas de mais baixa energia, mostradas na Figura 3.6, para os clusters de  $Rh_n$  ( $n = 2 - 15$ ).

preender as alterações na estabilidade energética dos clusters em diferentes ambientes químicos.

### 3.2.4 Frequência Vibracional

Para verificarmos se as estruturas mais estáveis que encontramos em nosso trabalho são mínimos locais, calculamos a frequência vibracional. Através do cálculo da frequência vibracional, somos capazes de fornecer também o espectro vibracional dos clusters, propriedade que funciona como uma “impressão digital” de cada sistema. O método para calcular os modos de vibração consiste no cálculo da segunda derivada da energia em relação as posições atômicas, gerando uma matriz Hessiana. Para calcular a matriz Hessiana, usa-se o método das diferenças finitas, onde cada átomo é deslocado cerca de  $\pm 0,010 \text{ \AA}$  nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Um cluster de  $n$  átomos possui  $3n$  graus de liberdade ( $x, y, z$ ). Desse modo, para um cluster não linear com  $n$  átomos, existem  $3n - 6$  modos de vibração e para um cluster linear com  $n$  átomos, existem  $3n - 5$  modos vibracionais.

Na Figura 3.8 podemos observar os modos vibracionais para cada tamanho de cluster em sua configuração mais estável. Observamos que todos os valores para as frequências vibracionais são reais (positivos) para as estruturas de mais baixa energia. Sendo assim, temos a constatação de que as estruturas consideradas são mínimos locais.

De maneira a podermos melhorar a discussão sobre a estabilidade de estruturas abertas e fechadas, calculamos também a frequência vibracional para as estruturas compactas. Na Figura 3.9 mostramos uma comparação entre modos de vibração para estruturas abertas e fechadas. Constatamos que, assim como as estruturas abertas, as compactas também são mínimos locais.

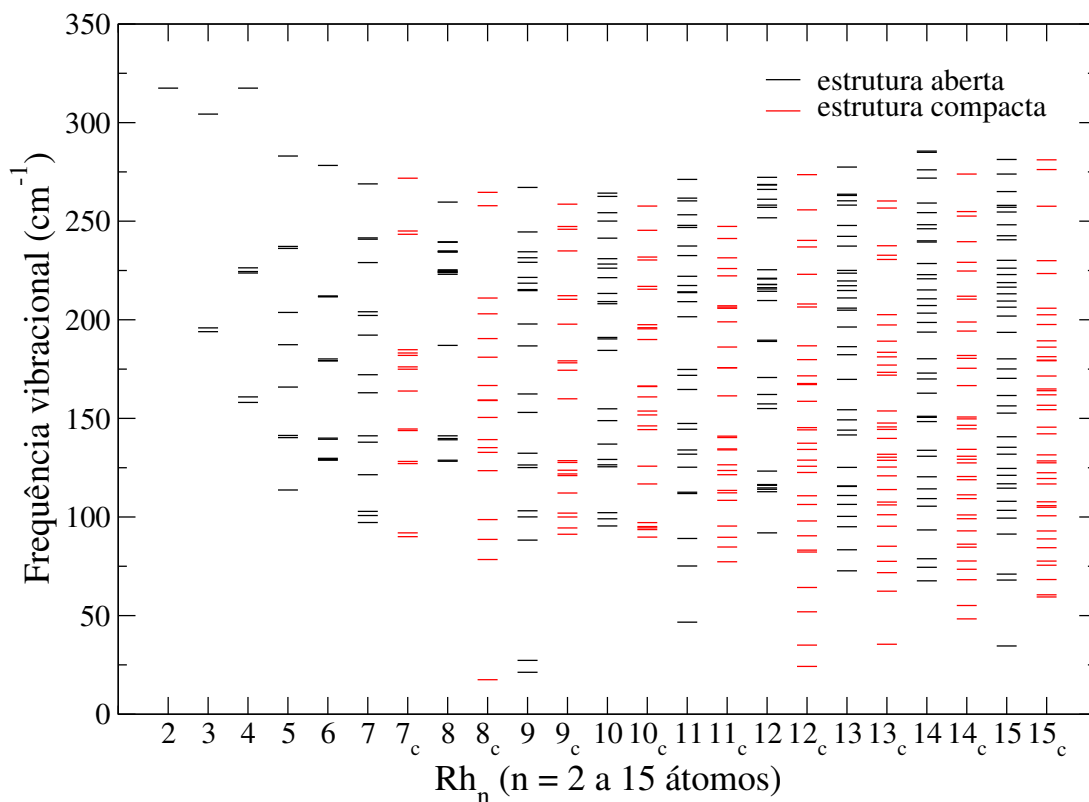


Figura 3.9 - Frequências vibracionais calculadas para as estruturas de mais baixa energia (estruturas abertas) de  $Rh_n$  ( $n = 2 - 15$ ) e as melhores estruturas compactas ( $n \geq 7$ ).

Isso significa que em um experimento seria factível de se encontrar tanto estruturas abertas quanto compactas, com uma leve sobreposição de estruturas abertas, já que elas são as mais estáveis.

### 3.2.5 Propriedades Energéticas, Estruturais e Magnéticas

Para obter um melhor entendimento sobre as estruturas dos clusters de  $Rh$ , realizamos a análise de algumas propriedades, como: energia de ligação ( $E_b$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) (ver Figura 3.10). Na figura, as propriedades são apresentadas em função do número de átomos dos clusters, são apresentados os valores das propriedades para todas as estruturas estudadas (quadrado preto) e destaca-se em vermelho os valores das propriedades para as estruturas mais estáveis.

Como esperado, a energia de ligação é crescente em módulo, ou seja, ela tende ao valor da energia de coesão do *bulk* de  $Rh$ . Em relação às propriedades magnéticas, após testar várias configurações magnéticas e variarmos os valores do  $m_T$ , constatamos que ele não segue um padrão bem definido. Porém, é uma propriedade que deve ser destacada, já que macroscopicamente o  $Rh$  não apresenta  $m_T$ . Sendo assim, com exceção de  $n = 4$ , temos valores de  $m_T$  diferentes de zero para os clusters de  $Rh$ . Estruturalmente seria natural esperar um aumento na coordenação e no comprimento médio de ligação com o aumento do número de átomos para os clusters de  $Rh$ , mas devido ao padrão estrutural aberto para o crescimento de clusters de

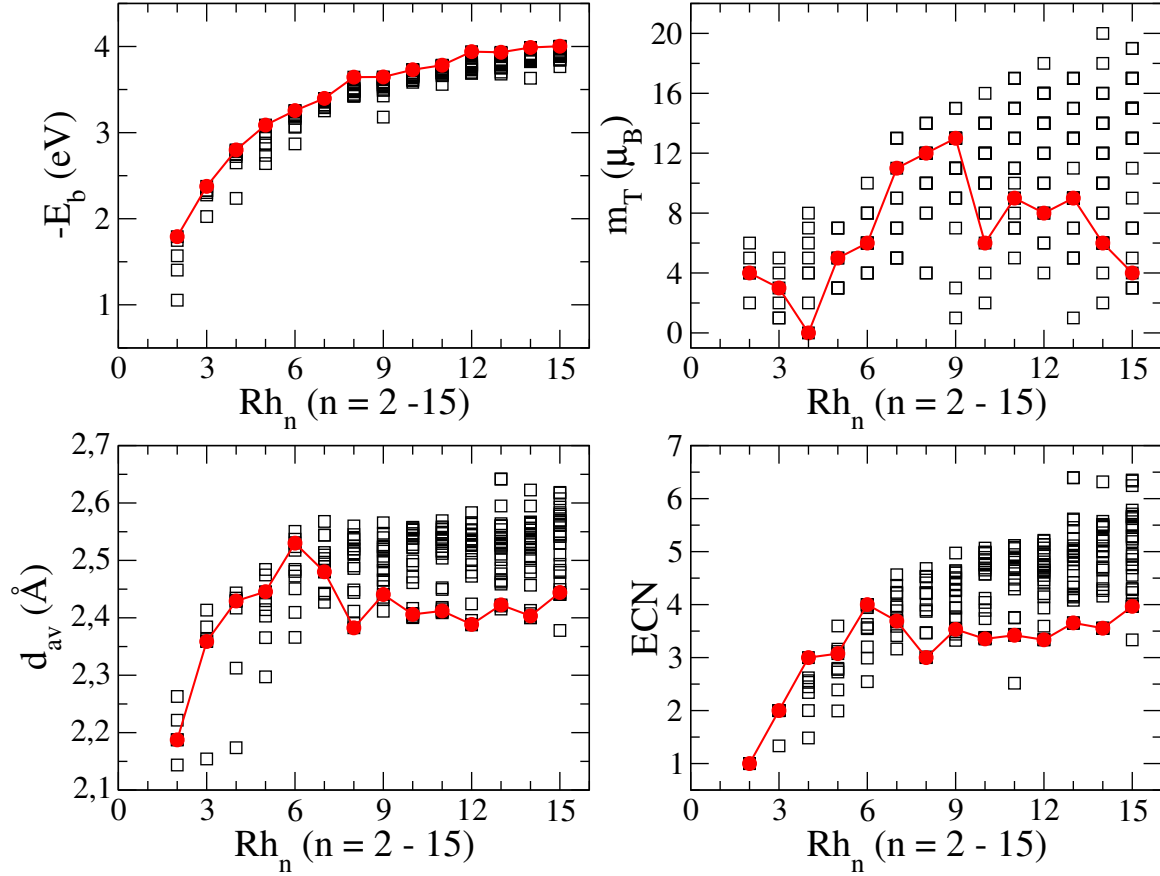


Figura 3.10 - Propriedades energéticas, estruturais e magnéticas em função do número de átomos para os clusters de  $Rh$ : energia de ligação ( $E_b$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ), para todas as estruturas calculadas (quadrados pretos) e, destacado em vermelho, para as estruturas mais estáveis.

$Rh$ , verificamos uma estabilização nessas propriedades (em média).

Para determinar o tamanho de cluster mais estável dentre o conjunto de configurações de mais baixa energia (Figura 3.6), usamos uma técnica de análise baseada no conceito de segunda diferença em energia [58]. O tamanho mais estável terá maior estabilidade energética e, conseqüentemente, terá maior probabilidade de ocorrência experimental. O conceito de segunda diferença em energia ( $\Delta^2 E_{tot}$ ) fornece a estabilidade relativa de um cluster de tamanho particular ( $Rh_n$ ) em relação aos seus vizinhos ( $Rh_{n+1}$  e  $Rh_{n-1}$ ):

$$\Delta^2 E_{tot}(Rh_n) = E(Rh_{n+1}) + E(Rh_{n-1}) - 2E(Rh_n) . \quad (3.8)$$

Através dos cálculos de  $\Delta^2 E_{tot}$  identificamos o tamanho de cluster mais estável. Na Figura 3.11 podemos ver que os tamanhos mais estáveis ocorrem para  $Rh_{12}$  e  $Rh_8$ , onde temos a formação de dois cubos sobrepostos para  $Rh_{12}$  e a formação de um cubo para  $Rh_8$ . No entanto, pensando em futuras aplicações desses sistemas e tornando esse estudo baseado em simulação computacional o mais realístico possível, uma próxima etapa será a ancoragem dos clusters de  $Rh$ , até então em fase gasosa, sobre nanoestruturas de carbono (nanotubos de carbono e grafeno). Para o

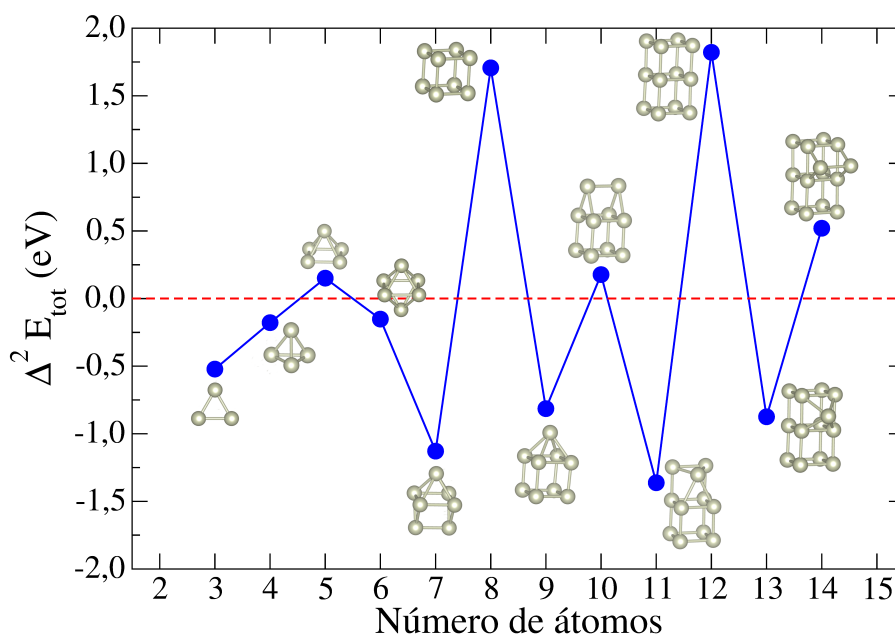


Figura 3.11 - Segunda diferença em energia ( $\Delta^2 E_{tot}$ ) em função do número de átomos para os clusters de  $Rh_n$ .

estudo da interação dos clusters de  $Rh$  com nanotubos de carbono e grafeno iremos utilizar o cluster  $Rh_8$ , pois, inicialmente vamos procurar entender a unidade básica de repetição (um cubo) sobre esses sistemas.

### 3.2.6 Propriedades Eletrônicas

Para entender a estrutura eletrônica dos clusters de  $Rh$ , calculamos a densidade de estados (DOS). A Figura 3.12 mostra os cálculos da densidade local de estados com as contribuições total e as projeções dos estados  $s$ ,  $p$  e  $d$  para os clusters de 2 a 8 átomos e na Figura 3.13 para os clusters de 9 a 15 átomos. Constatamos que a DOS é composta majoritariamente por estados  $d$ , que é uma característica dos metais de transição, já as contribuições das bandas  $s$  e  $p$  para a DOS são pequenas. Pelas Figuras 3.12 e 3.13 fica evidenciada a sobreposição da DOS total e da contribuição  $d$ . Analisando a DOS total na região do nível de Fermi, podemos constatar a presença de estados no nível de Fermi, o que significa que há uma maior probabilidade dos clusters de  $Rh$  trocarem elétrons com substratos ou moléculas adsorvidas. Fato que pode indicar boa reatividade desses sistemas em aplicações catalíticas.

Para verificarmos sobre a reatividade dos clusters de  $Rh_n$ , calculamos o centro de gravidade dos estados  $d$  ocupados,  $C_g^d$ . Segundo os trabalhos de Hammer e Norskov [59], quanto mais próximo o centro de gravidade da banda  $d$  estiver do nível de Fermi, maior serão os valores da energia de adsorção entre o sistema e seus ligantes/adsorbatos. Em outras palavras, seria um indicativo de quão reativo o sistema é para reações químicas. De acordo com a Figura 3.14, todos os clusters mais estáveis para  $Rh$  de 2 a 15 átomos podem ser considerados reativos, dada a proximidade do  $C_g^d$  em relação ao nível de Fermi (0 eV), porém, cabe destacar que clusters de menores tamanhos são mais reativos.

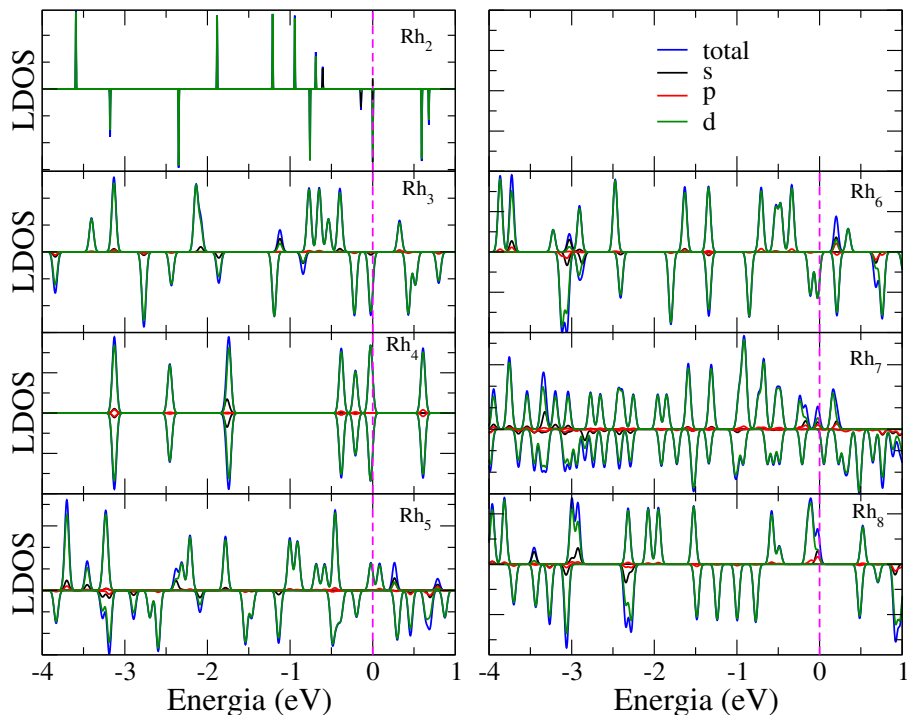


Figura 3.12 - Densidade de estados (DOS) total e a decomposição em estados  $s$ ,  $p$  e  $d$  para os clusters de  $Rh_n$  ( $n = 2 - 8$  átomos).

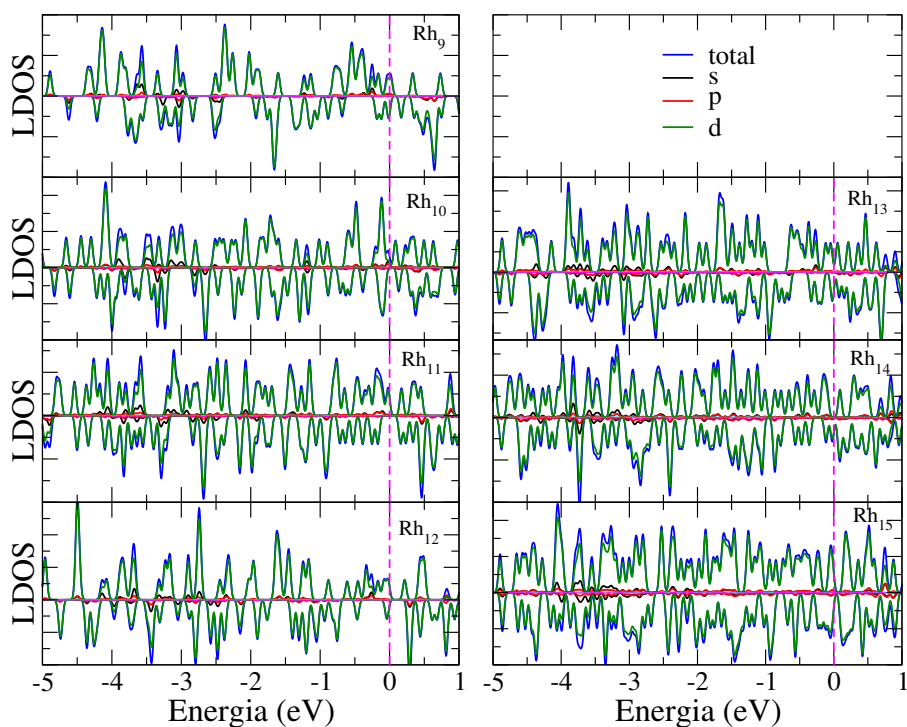


Figura 3.13 - Densidade de estados (DOS) total e a decomposição em estados  $s$ ,  $p$  e  $d$  para os clusters de  $Rh_n$  ( $n = 9 - 15$  átomos).

### 3.3 Nanoestruturas de Carbono

Dentre as possíveis estruturas de carbono, nesse trabalho, focaremos no grafeno e nos nanotubos de carbono (NTC), com a pretensão de usarmos ambos como suportes (substratos) para

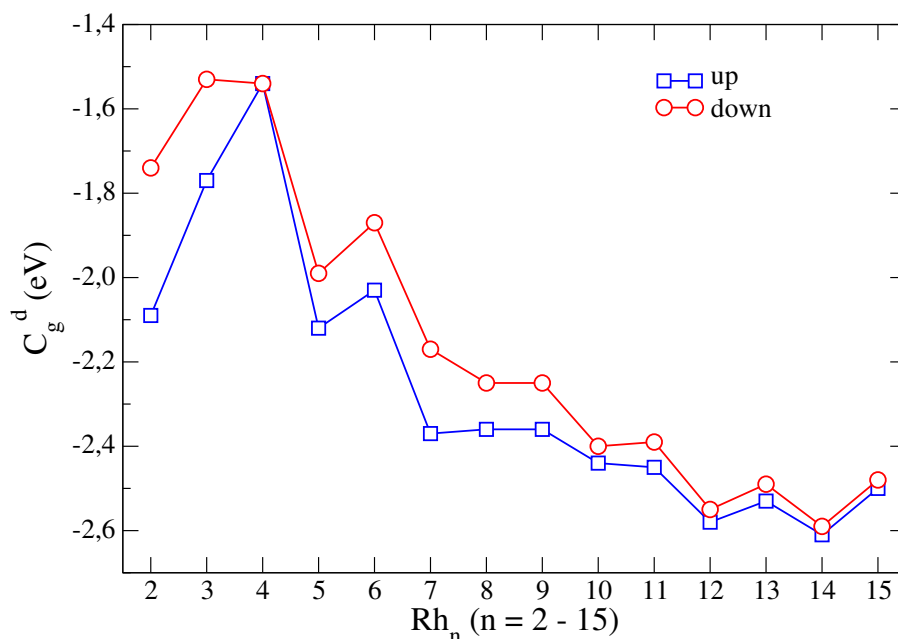


Figura 3.14 - Centro de gravidade dos estados  $d$  ocupados,  $C_g^d$ , para os clusters de  $Rh_n$ .

a adsorção de clusters de  $Rh$ . O grafeno é uma das formas cristalinas do carbono, constituído por uma folha plana de átomos de carbono com espessura de um átomo e organizados em uma estrutura hexagonal. Um nanotubo de carbono de parede única pode ser pensado a partir do enrolamento de uma folha de grafeno na forma cilíndrica, formando uma nanoestrutura considerada unidimensional devido a sua grande razão comprimento/diâmetro. De acordo com a forma que enrolamos o grafeno, os NTCs possuem diferentes quiralidades (Figura 3.15), designadas como: armchair, zigzag e quiral. Variando a quiralidade, as estruturas apresentam propriedades diferentes, onde os NTCs do tipo armchair são condutores e os do tipo zigzag e quiral podem ser condutores ou semicondutores. Já o grafeno define-se como uma rede bidimensional de hexágonos, constituída por átomos de carbono.

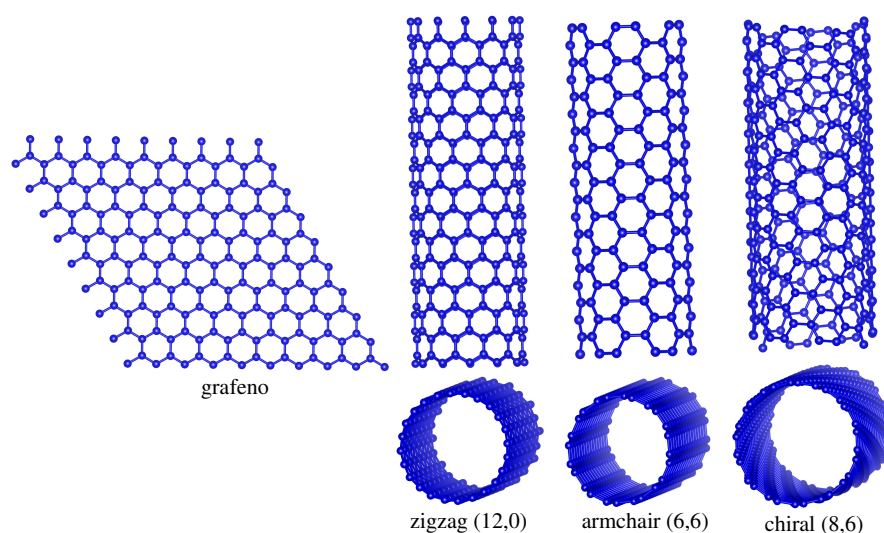


Figura 3.15 - Estruturas de Carbono: grafeno e NTCs dos tipos armchair, zigzag e chiral.

Em nosso trabalho, estamos interessados no estudo de NTCs e grafeno funcionalizados com clusters de  $Rh$ . Baseado em trabalhos reportados na literatura, verificamos que NTCs do tipo zigzag são mais apropriados para serem usados como substratos de clusters metálicos. De acordo com a referência [31], NTCs do tipo zigzag não somente estabilizam clusters de  $Ir$  mas, também, apresentam melhor atividade catalítica do que NTCs do tipo armchair. Dessa forma, baseando-se nesse trabalho, vamos optar por NTCs do tipo zigzag em nosso trabalho.

Objetivamos verificar os efeitos da curvatura no que diz respeito à ancoragem dos clusters de  $Rh$  sobre os NTCs, assim, estudaremos NTCs de diâmetro pequeno, NTC (6,0), diâmetro médio, NTC (12,0) e sobre uma folha de grafeno (diâmetro infinito). A seguir, faremos um estudo das principais propriedades destas estruturas (NTCs e grafeno), além da discussão dos parâmetros de convergência empregados nos cálculos.

### 3.3.1 Parâmetro de Rede do Grafeno

Inicialmente, executamos cálculos para testar o correto ajuste metodológico para obtenção do parâmetro de rede do grafeno, já que esta é uma propriedade que pode ser confirmada através dos valores fornecidos pela literatura. Para testar o parâmetro de rede do grafeno consideramos uma célula unitária formada por 2 átomos de carbono, e realizamos pequenas variações do tamanho da caixa de simulação (os vetores que definem a célula unitária), em torno do valor medido experimentalmente (2,46 Å). Para o teste do parâmetro de rede do grafeno utilizamos uma energia de corte de 450 eV, 240 pontos  $\vec{k}$  para integração na Zona de Brillouin, convergência em força de 0,0250 eV/Å e em energia de  $10^{-5}$  eV.

Na Figura 3.16 mostramos os valores da energia total ( $E_{tot}$ ) por célula unitária em função do parâmetro de rede. Esses valores foram ajustados por uma parábola e o ponto mínimo (mínimo de energia) corresponde ao parâmetro de rede de equilíbrio. O parâmetro de rede ( $a_0$ ) encontrado para o grafeno foi de 2,467 Å, correspondente ao comprimento médio de ligação carbono-carbono de 1,42 Å, em excelente acordo com valores experimentais [60,61].

Assim como realizado para os clusters de  $Rh$ , aqui também realizaremos testes para alguns parâmetros fundamentais usados durante a simulação computacional como, por exemplo, tamanho da caixa de simulação ou supercélula, energia de corte (ENCUT), convergência em energia (EDIFF) e em força (EDIFFG), entre outros. Realizamos testes de convergência dos principais parâmetros para cada sistema estudado. A escolha dos parâmetros para cada sistema foi feita de acordo com a convergência de algumas propriedades como, por exemplo, energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i = E_{tot}^i - E_{tot}^{low}$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ).

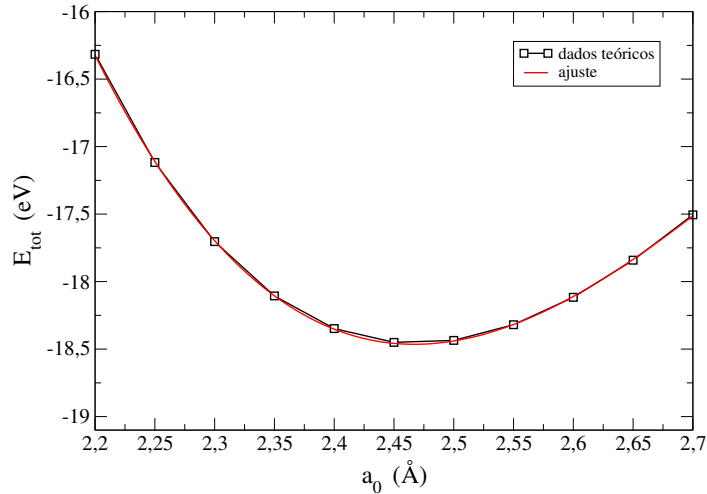


Figura 3.16 - Energia total por célula unitária (2 átomos) em função do parâmetro de rede  $a_0$ . Os pontos (quadrados pretos) correspondem aos valores calculados para diferentes parâmetros de rede, a curva destacada em vermelho é o ajuste parabólico e o ponto mínimo dessa curva corresponde ao parâmetro de rede de equilíbrio ( $a_0 = 2,467 \text{ \AA}$ ).

### 3.3.2 Testes de Convergência para o Grafeno

Assim como diversos códigos computacionais desenvolvidos para cálculos de estrutura eletrônica, o VASP emprega condições periódicas de contorno nas direções do espaço  $x$ ,  $y$  e  $z$ . A princípio isso impediria o cálculo de sistemas não-periódicos como, por exemplo, superfícies, moléculas e clusters. Esse problema é resolvido com a utilização de uma supercélula periódica, ou seja, constrói-se uma célula (caixa de simulação) de dimensões suficientes para que se isole o sistema que se quer estudar, criando uma região de vácuo nas direções não-periódicas, suficiente para não haver interação entre as células vizinhas.

Na Figura 3.17 podemos ver a aproximação de supercélula feita para o grafeno. Neste caso, consideramos uma célula unitária contendo 72 átomos de  $C$  e incluímos uma distância de  $17 \text{ \AA}$  entre as superfícies do grafeno e de suas imagens, de modo que a interação entre o grafeno em uma célula e suas imagens seja desprezível. Essa supercélula ao ser replicada, terá caráter bidimensional infinito, ao longo do plano  $xy$ , enquanto apresentará uma distância de separação de  $17 \text{ \AA}$  ao longo do eixo  $z$ .

Realizamos cálculos para definir o tamanho da caixa de simulação para o grafeno. Na Tabela 3.7 são mostrados os valores de algumas propriedades a medida que o comprimento da caixa de simulação na direção  $z$  foi variado. A partir desses dados, podemos ver que uma distância de  $17 \text{ \AA}$  na direção  $z$  é suficiente para não haver interação entre as imagens e, além disso, usando essa distância reproduz-se os valores experimentais de propriedades como comprimento médio de ligação e momento magnético total.

Para a realização dos cálculos no espaço recíproco, utilizamos o método de Monkhost-Pack [62], implementado no pacote computacional VASP. Para mapear o espaço recíproco e escolher o



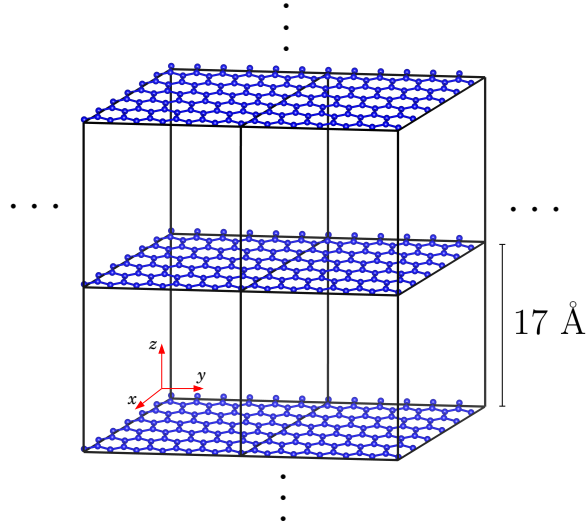


Figura 3.17 - Ilustração da aproximação de supercélula para o grafeno. Uma região de vácuo de 17 Å foi inserida entre a superfície e suas imagens.

Caixa (Å) <sup>3</sup>	$\Delta E_{tot}^i$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	ECN
19x17x09	0,04	0,00	1,42	3,00
19x17x11	0,03	0,00	1,42	3,00
19x17x13	0,01	0,00	1,42	3,00
19x17x15	0,02	0,00	1,42	3,00
19x17x17	0,00	0,00	1,42	3,00
19x17x19	0,03	0,00	1,42	3,00
19x17x21	0,03	0,00	1,42	3,00

Tabela 3.7 - Variação do tamanho da supercélula (caixa de simulação) para o grafeno na direção  $z$  em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo (ECN) (para EDIFF =  $10^{-5}$  eV, EDIFFG =  $-0,0250$  eV/Å, ENCLUT = 450 eV).

número mínimo de pontos  $\vec{k}$  em cada direção ( $k_x$ ,  $k_y$  e  $k_z$ ) de forma a garantir um mapeamento do espaço recíproco que descreva de forma satisfatória o sistema em estudo, fizemos alguns testes para definir a quantidade de pontos  $\vec{k}$  necessária para a integração na zona de Brillouin. A célula unitária do grafeno se repete periodicamente ao longo das direções dos eixos  $x$  e  $y$ , sendo assim, precisamos definir o número de pontos necessários para um mapeamento nas direções de  $x$  e  $y$  usando somente um ponto  $\vec{k}$  na direção  $z$ .

Analisando a Tabela 3.8, observamos que 4x4x1 pontos  $\vec{k}$  são suficientes para descrever as propriedades do grafeno de forma precisa, ocorrendo uma variação mínima no valor de  $\Delta E_{tot}^i$  para uma quantidade maior de pontos  $\vec{k}$  e descrevendo de forma satisfatória as propriedades estruturais. Além disso, na Tabela 3.8 são mostrados os cálculos usando duas versões do VASP, sendo uma a versão *gamma* que é uma versão utilizada para sistemas não-periódicos, correspondente ao  $\vec{k}$ -mesh de 1x1x1, e a versão *complex* utilizada para sistemas periódicos, a qual usamos nos cálculos com  $\vec{k}$ -mesh de 1x1x1 a 10x10x1.

$\vec{k}$ -mesh	$\Delta E_{tot}^i$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	$ECN$	pontos $\vec{k}$
<i>gamma</i>	1,92	4,00	1,42	3,00	1
1x1x1	1,92	4,00	1,42	3,00	1
2x2x1	0,00	0,00	1,42	3,00	2
3x3x1	0,12	0,44	1,42	3,00	3
4x4x1	0,03	0,00	1,42	3,00	6
5x5x1	0,06	0,00	1,42	3,00	5
6x6x1	0,04	0,00	1,42	3,00	12
7x7x1	0,05	0,00	1,42	3,00	8
8x8x1	0,04	0,00	1,42	3,00	20
9x9x1	0,04	0,00	1,42	3,00	12
10x10x1	0,04	0,00	1,42	3,00	30

Tabela 3.8 - Variação da quantidade de pontos  $\vec{k}$  utilizados para a integração da zona de Brillouin para o grafeno em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) (para EDIFF =  $10^{-5}$  eV, EDIFFG =  $-0,0250$  eV/Å, ENCUT = 450 eV).

### 3.3.3 Testes de Convergência para o NTC (6,0)

Inicialmente realizamos testes para o comprimento de ligação entre os átomos de  $C$  ( $C-C$ ) para o NTC (6,0), com o objetivo de verificar a concordância com o valor fornecido pela literatura, 1,42 Å. Na Tabela 3.9 mostramos a variação dos valores para o comprimento de ligação  $C-C$  e as respectivas alterações nas propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ). Podemos observar que o comprimento de ligação que leva à maior estabilidade energética é o de 1,42 Å, assim como é reportado na literatura [61]. Portanto, esse foi o valor de distância entre carbonos utilizado para construção dos NTCs nesse trabalho.

$C-C$ (Å)	$\Delta E_{tot}^i$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	$ECN$
1,38	1,39	0,00	1,42	2,97
1,40	0,29	0,00	1,42	2,98
1,41	0,05	0,00	1,43	2,98
1,42	0,00	0,00	1,43	2,99
1,43	0,14	0,00	1,44	2,99
1,44	0,46	0,00	1,44	3,00
1,46	1,67	0,00	1,45	3,00
1,48	3,52	0,00	1,46	3,00
1,50	6,01	0,00	1,47	3,00

Tabela 3.9 - Variação do comprimento de ligação Carbono-Carbono para o NTC (6,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) (para EDIFF =  $10^{-5}$  eV, EDIFFG =  $-0,0250$  eV/Å, ENCUT = 450 eV).

Após testar o comprimento de ligação  $C-C$ , executamos testes para definir o tamanho da caixa de simulação ou supercélula para o NTC (6,0). O NTC é periódico somente em uma direção ( $z$ ), dessa forma, variamos o tamanho da caixa nas direções  $x$  e  $y$ , ou seja, variamos o

comprimento da caixa de simulação no sentido de encontrar o tamanho correto para não haver interação com as imagens periódicas dos NTCs. Na Tabela 3.10 são mostrados os resultados obtidos, onde temos a variação do tamanho da supercélula em função de algumas propriedades. Através da tabela, podemos observar que uma supercélula  $11 \times 11 \times 17 \text{ (\AA)}^3$  é suficiente para o NTC (6,0), pois apresenta convergência nas propriedades estudadas. Pensando na próxima etapa desse trabalho, que é o estudo da interação de NTCs com clusters de  $Rh$ , optamos por uma supercélula de dimensões  $17 \times 17 \times 17 \text{ (\AA)}^3$ .

Caixa ( $\text{\AA}$ ) <sup>3</sup>	$\Delta E_{tot}^i$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ ( $\text{\AA}$ )	$ECN$
09x09x17	0,00	0,00	1,43	2,99
11x11x17	0,12	0,00	1,43	2,99
12x12x17	0,11	0,00	1,43	2,99
13x13x17	0,13	0,00	1,43	2,99
15x15x17	0,13	0,00	1,43	2,99
17x17x17	0,11	0,00	1,43	2,99
19x19x17	0,12	0,00	1,43	2,99

Tabela 3.10 - Variação do tamanho da supercélula (caixa) para o NTC (6,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) (para EDIFF =  $10^{-5}$  eV, EDIFFG =  $-0,0250$  eV/ $\text{\AA}$ , ENCUT = 450 eV).

Testamos também a quantidade de pontos  $\vec{k}$  da célula no espaço recíproco. Como o sistema é periódico apenas ao longo de uma dimensão, nos preocupamos em testar o número de pontos  $\vec{k}$  na direção periódica ( $z$ ). Assim, variamos a quantidade de pontos  $\vec{k}$  de  $1 \times 1 \times 01$  a  $1 \times 1 \times 16$ . Os resultados para esses testes são apresentados na Tabela 3.11. Podemos observar que um  $\vec{k}$ -mesh a partir de  $1 \times 1 \times 05$  mostra uma estabilização no valor da energia total e descreve de forma satisfatória as propriedades como:  $m_T$ ,  $d_{av}$  e  $ECN$ . Portanto, em nossos cálculos, iremos optar por um  $\vec{k}$ -mesh de  $1 \times 1 \times 06$  por apresentar um custo computacional relativamente baixo.

Sendo a energia de corte (ENCUT) um dos parâmetros mais importantes para a convergência de um cálculo, é interessante que sejam realizados alguns testes para diferentes valores de ENCUT. Dessa forma, realizamos testes para o ENCUT variando de 0,5 a  $2,0 \times ENMAX$  para o NTC (6,0), assim como é mostrado na Tabela 3.12. De acordo com a Tabela 3.12, observamos claramente que o valor padrão sugerido pelo VASP ( $1,0 \times ENMAX$ ) seria suficiente para os cálculos que realizamos, isto é, de modo geral a partir de  $1,0 \times ENMAX$  temos bons resultados e os valores das propriedades convergem. Levando em consideração que o custo computacional aumenta para valores maiores de ENCUT, estabelecemos como regra geral a adoção do valor de  $1,5 \times ENMAX$ . Já que esse valor de ENCUT fornece bons resultados e podemos defini-lo como valor padrão para os nossos cálculos.

Foram testados também os parâmetros relacionados à convergência em energia (EDIFF) e força (EDIFFG) para o NTC (6,0). Nas Tabelas 3.13 e 3.14 são mostrados os resultados desses testes. Verificamos que  $10^{-5}$  eV para a convergência em energia e  $-0,025$  eV/ $\text{\AA}$  para a convergência

$\vec{k}$ -mesh	$\Delta E_{tot}^i$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	$ECN$	pontos $\vec{k}$
<i>gamma</i>	0,97	2,00	1,43	2,99	1
1x1x01	0,97	2,00	1,43	2,98	1
1x1x02	0,44	2,00	1,43	2,99	1
1x1x03	0,04	0,67	1,43	2,99	2
1x1x04	0,13	1,00	1,43	2,99	2
1x1x05	0,06	0,40	1,43	2,99	3
1x1x06	0,00	0,00	1,43	2,99	3
1x1x07	0,04	0,29	1,43	2,99	4
1x1x08	0,06	0,00	1,43	2,99	4
1x1x09	0,03	0,20	1,43	2,99	5
1x1x10	0,05	0,00	1,43	2,99	5
1x1x11	0,03	0,18	1,43	2,99	6
1x1x12	0,02	0,00	1,43	2,99	6
1x1x13	0,03	0,14	1,43	2,99	7
1x1x14	0,04	0,00	1,43	2,99	7
1x1x15	0,03	0,00	1,43	2,99	8
1x1x16	0,04	0,00	1,43	2,99	8

Tabela 3.11 - Variação da quantidade de pontos  $\vec{k}$  utilizados para a integração da zona de Brillouin para o NTC (6,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) (para EDIFF =  $10^{-5}$  eV, EDIFFG =  $-0,0250$  eV/Å, ENCUT = 450 eV).

ENCUT (eV)	$\Delta E_{tot}^i$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	$ECN$
0,5xENMAX	18,97	0,00	1,45	2,95
0,7xENMAX	0,00	0,00	1,44	2,98
0,9xENMAX	1,49	0,00	1,43	2,99
1,0xENMAX	2,54	0,00	1,43	2,99
1,1xENMAX	2,50	0,00	1,43	2,99
1,3xENMAX	2,68	0,00	1,43	2,99
1,5xENMAX	2,54	0,00	1,43	2,99
1,7xENMAX	2,53	0,00	1,43	2,99
1,9xENMAX	2,50	0,00	1,43	2,99
2,0xENMAX	2,49	0,00	1,43	2,99

Tabela 3.12 - Variação da energia de corte (ENCUT) para o NTC (6,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ). O valor da energia de corte é calculado em termos do valor padrão que é sugerido pelo VASP para o C (ENMAX = 400 eV) (para EDIFF =  $10^{-5}$  eV, EDIFFG =  $-0,0250$  eV/Å).

em força são suficientes para a otimização estrutural. Esses testes foram realizados somente para o NTC (6,0) e os resultados foram generalizados para o grafeno e para o NTC (12,0).

### 3.3.4 Testes de Convergência para o NTC (12,0)

Também realizamos testes de convergência para definir o tamanho da caixa de simulação, energia de corte e pontos  $\vec{k}$  para o NTC (12,0). Todos esses parâmetros foram verificados

EDIFF (eV)	$\Delta E_{tot}^i$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	ECN
$10^{-2}$	0,00	0,00	1,43	3,00
$10^{-3}$	0,00	0,00	1,43	3,00
$10^{-4}$	0,00	0,00	1,43	3,00
$10^{-5}$	0,00	0,00	1,43	3,00
$10^{-6}$	0,00	0,00	1,43	3,00
$10^{-7}$	0,00	0,00	1,43	3,00

Tabela 3.13 - Variação do critério de convergência em energia (EDIFF) para o NTC (6,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo (ECN) (para EDIFFG =  $-0,0250$  eV/Å, ENCUT = 450 eV).

EDIFFG (eV/Å)	$\Delta E_{tot}^i$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	ECN
-0,010	0,00	0,00	1,43	2,99
-0,025	0,00	0,00	1,43	2,99
-0,050	0,00	0,00	1,43	2,99
-0,075	0,00	0,00	1,43	2,99
-0,100	0,00	0,00	1,43	2,99

Tabela 3.14 - Variação da convergência em força (EDIFFG) para o NTC (6,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo (ECN) (para EDIFF =  $10^{-5}$  eV, ENCUT = 450 eV).

através da convergência de algumas propriedades como: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo (ECN). Precisamos definir uma distância que seja suficiente em  $x$  e  $y$  para não ocorrer interação entre o NTC e suas imagens. Na Tabela 3.15 mostramos os testes realizados para o tamanho da supercélula, no qual pode ser visto a variação do tamanho da supercélula em relação a convergência das propriedades. Utilizamos em nossos cálculos uma célula com dimensões de  $22 \times 22 \times 17$  (Å)<sup>3</sup>, que resultou em uma distância média mínima entre o NTC e suas imagens de aproximadamente 12,52 Å, sendo suficiente para isolar o sistema estudado nas direções não periódicas.

Caixa (Å) <sup>3</sup>	$\Delta E_{tot}^i$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	ECN
15x15x17	0,06	0,00	1,42	3,00
17x17x17	0,03	0,00	1,42	3,00
18x18x17	0,03	0,00	1,42	3,00
20x20x17	0,01	0,00	1,42	3,00
22x22x17	0,00	0,00	1,42	3,00
24x24x17	0,02	0,00	1,42	3,00

Tabela 3.15 - Variação do tamanho da caixa de simulação nas direções  $x$  e  $y$  para o NTC (12,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo (ECN) (para EDIFF =  $10^{-5}$  eV, EDIFFG =  $-0,0250$  eV/Å, ENCUT = 450 eV).

Testamos também a convergência relacionada à expansão em ondas planas, ou seja, qual o valor adequado para a energia de corte. Na Tabela 3.16 mostramos a variação da energia de corte em relação à convergência das propriedades estudadas. Esse teste foi realizado em relação ao

valor da energia de corte que é sugerido pelo VASP (ENMAX) para o  $C$ . Podemos observar que a energia de corte a partir de 1,1xENMAX é suficiente para realizar a otimização estrutural para o NTC (12,0), pois ocorre uma estabilização nos valores das propriedades estudadas. No entanto, levando em consideração que o custo computacional aumenta para valores de ENCUT maiores, escolhemos o valor de 1,5xENMAX como regra geral e em concordância com os testes realizados para o NTC (6,0).

ENCUT (eV)	$\Delta E_{tot}^i$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	ECN
0,5xENMAX	39,23	0,00	1,44	3,00
0,7xENMAX	0,00	0,00	1,43	3,00
0,9xENMAX	2,46	0,00	1,42	3,00
1,0xENMAX	3,71	0,00	1,42	3,00
1,1xENMAX	4,48	0,00	1,42	3,00
1,3xENMAX	4,55	0,00	1,42	3,00
1,5xENMAX	4,56	0,00	1,42	3,00
1,7xENMAX	4,55	0,00	1,42	3,00

Tabela 3.16 - Variação do valor da energia de corte para o NTC (12,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo (ECN). O valor da energia de corte é calculado em termos do valor padrão que é sugerido pelo VASP para  $C$  (ENMAX = 400 eV) (para EDIFF =  $10^{-5}$  eV, EDIFFG =  $-0,0250$  eV/Å).

Por fim, testamos a quantidade de pontos  $\vec{k}$  necessária para a integração na zona de Brillouin no caso do tubo de maior diâmetro. Para isso, variamos o  $\vec{k}$ -mesh de 1x1x1 a 1x1x16 e, além disso, realizamos o cálculo com a versão *gamma* (versão não-periódica) do VASP e verificamos que é equivalente ao cálculo usando  $\vec{k}$ -mesh 1x1x1. De acordo com a Tabela 3.17, podemos ver que um  $\vec{k}$ -mesh de 1x1x6 é suficiente para a descrição do sistema.

### 3.3.5 Propriedades dos NTCs e Grafeno

Definidos os parâmetros necessários para a otimização estrutural dos carbonáceos, primeiramente estudamos esses sistemas em sua forma pura, com o objetivo de entender as propriedades desses sistemas. Além disso, podemos, posteriormente, comparar com os resultados dos NTCs/grafeno funcionalizados com clusters de  $Rh$ .

Na Figura 3.18 são mostrados os resultados obtidos para as propriedades energéticas, magnéticas e estruturais para um NTC de diâmetro pequeno, NTC (6,0); diâmetro médio NTC (12,0) e para a folha de grafeno (diâmetro infinito). Podemos observar que a energia de ligação do NTC de menor diâmetro (6,0) é menor (em módulo) do que do NTC (12,0) e do grafeno. Dessa forma, observamos que quanto maior a curvatura do nanotubo menor (em módulo) será sua  $E_b$ . No entanto, devemos levar em consideração que as diferenças que ocorrem na intensidade de  $E_b$  são pequenas e os valores ficam muito próximos para os três sistemas. Já as propriedades estruturais ( $d_{av}$  e ECN) dos NTCs e do grafeno não sofrem alterações significativas.

$\vec{k}$ -mesh	$\Delta E_{tot}^i$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	$ECN$	pontos $\vec{k}$
<i>gamma</i>	3,37	0,00	1,42	3,00	1
1x1x1	3,37	0,00	1,42	3,00	1
1x1x2	0,00	0,00	1,42	3,00	1
1x1x3	0,44	0,00	1,42	3,00	2
1x1x4	0,23	0,00	1,42	3,00	2
1x1x5	0,32	0,00	1,42	3,00	3
1x1x6	0,25	0,00	1,42	3,00	3
1x1x7	0,30	0,00	1,42	3,00	4
1x1x8	0,26	0,00	1,42	3,00	4
1x1x9	0,29	0,00	1,42	3,00	5
1x1x10	0,27	0,00	1,42	3,00	5
1x1x11	0,28	0,00	1,42	3,00	6
1x1x12	0,27	0,00	1,42	3,00	6
1x1x13	0,28	0,00	1,42	3,00	7
1x1x14	0,27	0,00	1,42	3,00	7
1x1x15	0,28	0,00	1,42	3,00	8
1x1x16	0,27	0,00	1,42	3,00	8

Tabela 3.17 - Variação da quantidade de pontos  $\vec{k}$  utilizados para a integração na zona de Brillouin para o NTC (12,0) em relação as propriedades: energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) (para EDIFF =  $10^{-5}$  eV, EDIFFG =  $-0,0250$  eV/Å, ENCUT = 450 eV).

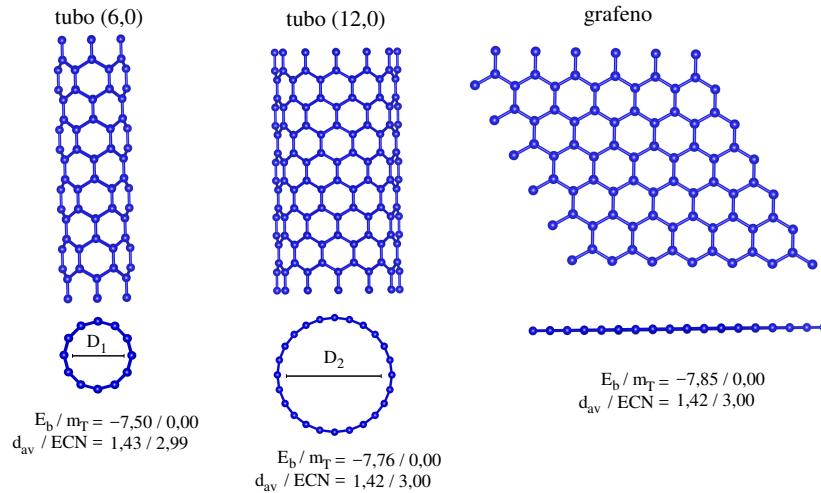


Figura 3.18 - Nanoestruturas de carbono: tubo (6,0), tubo (12,0) e grafeno. Abaixo de cada estrutura temos:  $E_b$  (eV),  $m_T$  ( $\mu_B$ ),  $d_{av}$  (Å) e  $ECN$ . O tubo (6,0) possui diâmetro ( $D_1$ ) de 4,83 Å e sua célula unitária possui 72 átomos e o tubo (12,0) possui diâmetro ( $D_2$ ) igual a 9,47 Å e sua célula unitária possui 192 átomos. A célula unitária do grafeno possui 128 átomos.

Para o entendimento das propriedades magnéticas, calculamos o momento magnético total desses sistemas. É conhecido que o grafeno e os NTCs possuem  $m_T$  nulo por apresentarem todos os elétrons emparelhados. Pode ser observado na Figura 3.18 os resultados que obtivemos com nossos cálculos, os quais estão em pleno acordo com a literatura, o que é de extrema importância, pois, mais uma vez, constatamos a precisão dos procedimentos utilizados. Outro ponto que deve ser destacado é a possibilidade de ocorrer alteração no  $m_T$  após a adsorção de

um cluster de  $Rh$  sobre os NTCs ou o grafeno, sendo possível detectar a presença do cluster adsorvido sobre a superfície do substrato.

Através das análises apresentadas neste capítulo, foi possível obter o comportamento dos clusters de  $Rh$  e NTCs/grafeno em sua forma pura. Posteriormente, passaremos para a próxima etapa desse trabalho que consiste na adsorção de clusters de  $Rh$  sobre NTCs/grafeno. Uma vez constituído o sistema híbrido (NTCs/grafeno + cluster), verificaremos como ocorre o processo de adsorção e as demais propriedades de interesse.

### 3.4 Adsorção de Clusters de $Rh_n$ sobre Nanoestruturas de Carbono

#### 3.4.1 Geração das Configurações

Nas seções anteriores foram obtidas as estruturas mais estáveis para os clusters de  $Rh$ , na qual levamos em consideração um grande número de configurações (incluindo isômeros magnéticos) e, também, foram destacadas as principais propriedades dos carbonáceos em sua forma pura (NTCs e grafeno). Finalizadas essas etapas, passaremos para o estudo da ancoragem de clusters de  $Rh$  sobre NTCs de diâmetro pequeno (NTC (6,0)), diâmetro médio (NTC (12,0)) e sobre a folha de grafeno (diâmetro infinito).

Usando o conceito de segunda diferença em energia, determinamos os tamanhos de maior estabilidade energética para os clusters de  $Rh_n$  ( $Rh_8$  e  $Rh_{12}$ ). Para  $Rh_8$  temos a formação de um cubo e para  $Rh_{12}$  temos a formação de dois cubos sobrepostos. Vamos procurar entender a unidade básica de repetição (cubo), dada por  $Rh_8$ , no processo de adsorção sobre os substratos (NTCs e grafeno) e, também, incluiremos nesse estudo a melhor estrutura compacta para  $Rh_8$ , assim como podemos observar na Figura 3.19, com o objetivo de esclarecer algumas questões referentes a estabilidade dos clusters de  $Rh$ .

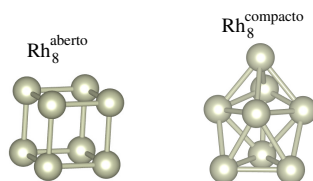


Figura 3.19 - Configurações dos clusters aberto e compacto de  $Rh$  ( $Rh_8^{aberto}$  e  $Rh_8^{compacto}$ ) utilizadas no processo de adsorção sobre os carbonáceos.

Em fase gasosa, constatamos que o cluster aberto é mais estável do que o cluster compacto por  $1,27 eV$ , (Tabela 3.18). Também verificamos algumas particularidades nas propriedades, como os maiores valores de coordenação (51%) e comprimento médio de ligação (6,7%) para o cluster compacto em relação ao aberto. Além da diferença nos valores de momento magnético total, com o cluster aberto possuindo o maior valor de  $m_T$  ( $12,0 \mu_B$ ) em relação ao cluster compacto ( $8,0 \mu_B$ ). Agora, pretendemos verificar as alterações nessas propriedades dos clusters para um ambiente químico diferente, ou seja, clusters depositados sobre substratos.



$Rh_8$	$\Delta E_{tot}^{ac}$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}$ (Å)	$ECN$
aberto	0,00	12,00	2,38	3,00
compacto	1,27	8,00	2,54	4,53

Tabela 3.18 - Propriedades para os clusters de  $Rh_8$ , aberto e compacto, em fase gasosa. Energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^{ac} = E_{tot}^c - E_{tot}^a$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo ( $ECN$ ).

Para o cálculo dos sistemas combinados (híbridos), ou seja, clusters de  $Rh$  adsorvidos sobre os substratos (grafeno e NTCs) utilizamos a mesma metodologia descrita nas seções anteriores, com a ressalva de que, agora, tomamos cuidado para não haver interação entre os clusters ao longo das direções periódicas. Dessa forma, a supercélula utilizada para o grafeno possuía  $19 \times 17 \times 17 \text{ \AA}^3$  ( $8 \times 8 \times 1$  células unitárias), enquanto para os nanotubos as supercélulas escolhidas foram de  $22 \times 22 \times 17 \text{ \AA}^3$  ( $1 \times 1 \times 4$  células unitárias) para NTC (12,0) e NTC (6,0) de  $17 \times 17 \times 17 \text{ \AA}^3$  ( $1 \times 1 \times 4$  células unitárias). Com isso a distância entre os clusters ficou, em média,  $14 \text{ \AA}$  em relação às suas imagens sobre os substratos.

Um dos fatores mais importantes no estudo da adsorção de clusters de  $Rh$  sobre NTCs é a determinação do sítio de adsorção de mais baixa energia. Dessa forma, para determinar o conjunto geométrico de adsorção do sistema híbrido (carbonáceos + cluster) levamos em consideração o maior número possível de configurações que retratassem todas as possibilidades dos três tipos de sítios de adsorção: sítio *top* formado pela ligação sobre um único átomo, sítio *bridge* formando uma ponte entre dois átomos e os sítios localizados no “buraco” formado entre três ou mais átomos, conhecido como sítio *hollow*. Os tipos de sítios de adsorção considerados nesse trabalho podem ser observados na Figura 3.20.

Na etapa de construção das configurações do sistema híbrido, procuramos variar os sítios de adsorção dos clusters sobre os suportes, de forma que os átomos dos clusters de  $Rh$  pudessem interagir de diferentes maneiras com os átomos de  $C$  dos suportes. Nossa intenção reside no fato de que os clusters de  $Rh_8$  realizarão ligações nos sítios *bridge*, *hollow* ou *top* quando adsorvidos sobre os NTCs e grafeno e, dessa forma, poderíamos definir a tendência de adsorção dos clusters sobre os carbonáceos. A distância mínima inicial usada nos cálculos, entre o cluster e o NTC (ligação  $Rh - C$ ), foi definida como um valor médio entre o comprimento de ligação  $C - C$  e o comprimento de ligação  $Rh - Rh$  (aproximadamente  $1,95 \text{ \AA}$ ).

Construímos 30 configurações representativas para o cluster de  $Rh_8$  aberto interagindo com os carbonáceos (NTC (6,0), NTC (12,0) e grafeno), sendo 10 configurações para cada sistema. Da mesma forma, foram construídas mais 30 configurações para o cluster  $Rh_8$  compacto sobre os suportes, resultando num total de 60 configurações calculadas. Buscamos representar nessas 60 configurações todas as situações possíveis de adsorção dos clusters sobre os suportes, levando sempre em consideração a simetria dos clusters. Após a construção do conjunto de configurações para os sistemas híbridos, realizamos cálculos de primeiros princípios, utilizando os parâmetros

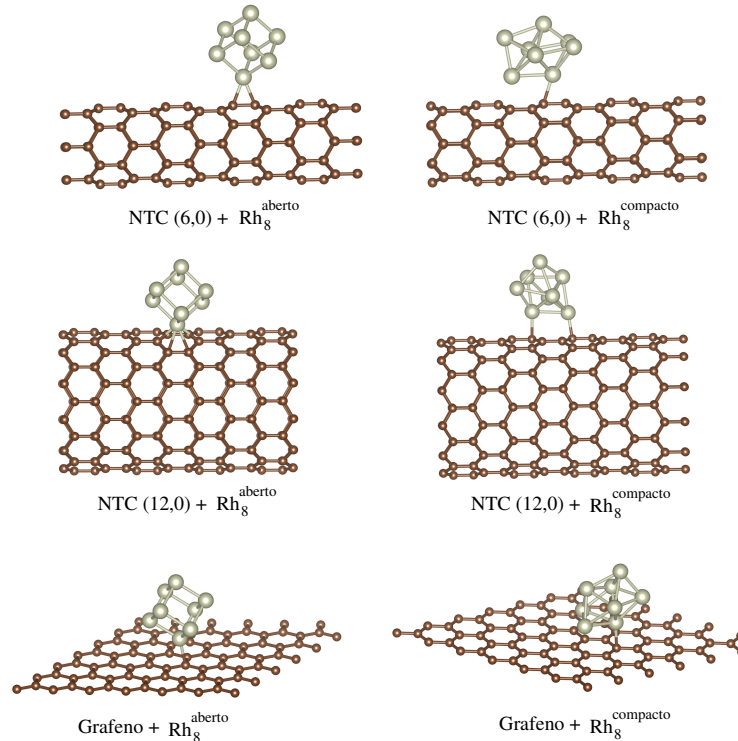


Figura 3.20 - Representação esquemática de alguns dos diferentes modos de adsorção dos clusters de  $Rh_8$  sobre NTCs e grafeno: sítios *bridge*, *hollow* e *top*.

de convergência discutidos nas seções anteriores.

### 3.4.2 Estabilidade e Energia de Adsorção

A energia de adsorção é uma propriedade energética que fornece o ganho energético resultante da adsorção. Em nosso trabalho, essa propriedade fornecerá uma ideia sobre a intensidade da ligação dos clusters de  $Rh_8$  sobre os substratos (NTCs e grafeno). O sinal negativo da  $E_{ads}$  indica a estabilidade na adsorção do cluster de  $Rh_8$  sobre o grafeno ou NTC e o sinal positivo indica a preferência pela separação dos sistemas. A  $E_{ads}$  é calculada através da seguinte equação:

$$E_{ads} = E_{tot}^{hib} - (E_{tot}^{Rh_8} + E_{tot}^{carbonáceo}), \quad (3.9)$$

onde  $E_{tot}^{hib}$  é a energia total do sistema híbrido,  $E_{tot}^{Rh_8}$  é a energia total do cluster de  $Rh_8$  em fase gasosa e  $E_{tot}^{carbonáceo}$  é a energia total do carbonáceo (NTC ou grafeno) em sua forma pura.

Na Figura 3.21 podemos observar as estruturas mais estáveis para os sistemas híbridos. Destacamos algumas propriedades abaixo de cada estrutura como, energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) e momento magnético total ( $m_T$ ). De acordo com esses resultados, constatamos que todos os sistemas tendem a estabilização no processo de adsorção dos clusters sobre os carbonáceos, sendo efetiva a ancoragem dos clusters sobre os três tipos de suportes. Além disso, podemos observar que as configurações que apresentam os maiores valores de  $E_{ads}$  (em módulo) para os carbonáceos possuem preferência pelo sítio *bridge* de adsorção, exceto as configurações

$NTC(6,0) + Rh_8^{aberto}$  e  $NTC(12,0) + Rh_8^{aberto}$ . A configuração  $NTC(6,0) + Rh_8^{aberto}$  possui dois átomos de  $Rh$  ligando-se no sítio *bridge* e outros dois átomos ligando-se no sítio *top*, e a configuração  $NTC(12,0) + Rh_8^{aberto}$  possui sítio preferencial *top*, no qual quatro átomos de  $Rh$  se ligam a quatro átomos de  $C$ , cada um com ligação única (sítio *top*).

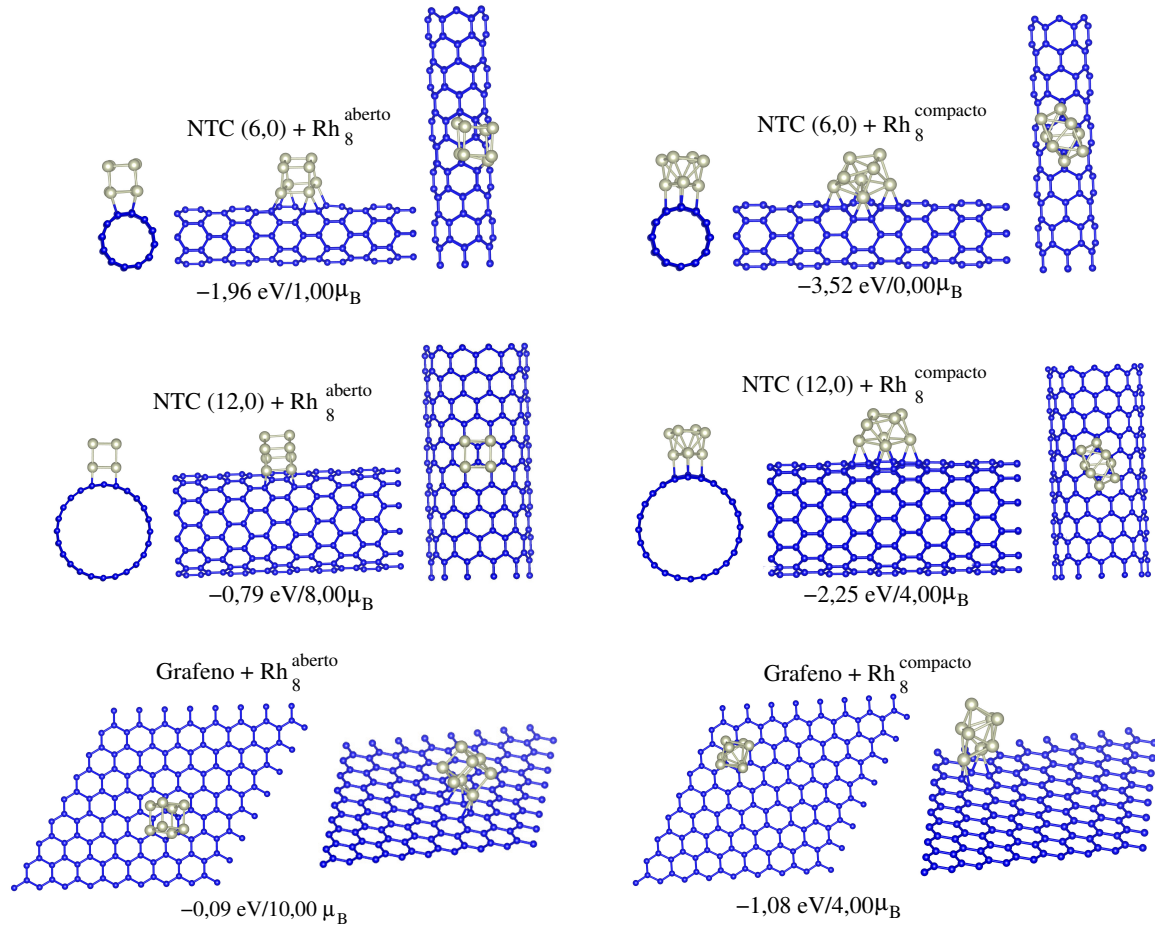


Figura 3.21 - Estruturas mais estáveis para os sistemas híbridos (cluster + nanoestrutura de carbono). Abaixo de cada configuração temos: energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) e momento magnético total ( $m_T$ ).

Uma importante constatação reside no fato de que existe mudança de estabilidade dos clusters de  $Rh$  devido à mudança de ambiente químico. A estabilidade do cluster de  $Rh_8$  compacto é aumentada quando da adsorção sobre os substratos, independente do substrato. Em fase gasosa o cluster aberto é o mais estável ( $1,27 eV$  em relação a  $Rh_8$  compacto), adsorvidos sobre os substratos de carbono, temos a seguinte situação: na adsorção sobre o grafeno, o sistema com  $Rh_8^{aberto}$  é somente  $0,29 eV$  mais estável do que o sistema com  $Rh_8^{compacto}$ ; todavia, para os substratos NTC (6,0) e NTC (12,0), os sistemas com  $Rh_8^{compacto}$  é que são os mais estáveis, ou seja,  $NTC(6,0) + Rh_8^{compacto}$  e  $NTC(12,0) + Rh_8^{compacto}$  são  $0,29 eV$  e  $0,19 eV$  mais estáveis do que os sistemas com  $Rh_8^{aberto}$ , respectivamente.

Observamos que o cluster compacto adsorve de maneira mais intensa sobre os substratos, em relação ao cluster aberto. Ambos os cluster de  $Rh_8$ , aberto e compacto, aumentam (em módulo) o valor de sua energia de adsorção a medida que a curvatura do substrato aumenta, ou seja,

a  $E_{ads}$  é mínima para grafeno (curvatura zero), aumenta para o NTC(12,0) e atinge o valor máximo para o NTC (6,0), o qual possui a maior curvatura. No entanto, para o cluster de  $Rh_8$  compacto, verificamos valores mais acentuados da  $E_{ads}$  para os três substratos, com destaque para a adsorção sobre o NTC (6,0), que possui o valor mais acentuado de todas as configurações. Os maiores valores da  $E_{ads}$  para o cluster compacto em relação ao cluster aberto, podem ser entendidos pelo fato de que o cluster compacto tem menor estabilidade em fase gasosa, conseqüentemente, a adsorção favorece sua estabilização energética.

Outro aspecto de grande relevância está relacionado com a alteração do momento magnético total do sistema híbrido, isto é, os valores de momento magnético total após adsorção diferem dos valores dos sistemas separados em fase gasosa. Os substratos (NTCs e grafeno) não possuem momento magnético quando puros, enquanto, os clusters em fase gasosa possuem momentos magnéticos de  $12,0 \mu_B$  ( $Rh_8$  aberto) e  $8,0 \mu_B$  ( $Rh_8$  compacto). Após a adsorção, os valores de  $m_T$  mudam completamente, por exemplo, para a adsorção do cluster aberto as mudanças ocorrem para  $10,0$  (grafeno),  $8,0$  (NTC (12,0)) e  $1,0 \mu_B$  (NTC (6,0)); enquanto para o cluster compacto, as mudanças ocorrem para  $4,0$  (grafeno),  $4,0$  (NTC (12,0)) e  $0,0 \mu_B$  (NTC (6,0)). Esse aspecto é muito relevante, pois a alteração da propriedade magnética com a adsorção dos clusters, poderia ser usada como mecanismo de sinalização no processo de detecção de moléculas, em possíveis aplicações desses sistemas como sensores de gases.

Nas próximas seções iremos enfatizar as análises para as cinco configurações mais estáveis que obtivemos para os clusters de  $Rh_8^{aberto}$  e  $Rh_8^{compacto}$  sobre os carbonáceos. Esses dados são destacados nas Tabelas 3.19 e 3.20, as quais possuem correlação com as Figuras 3.22 e 3.23. Para verificarmos a ocorrência de deformação estrutural dos substratos e dos clusters de  $Rh$  após a adsorção, calculamos o número de coordenação efetivo ( $ECN_{Rh-Rh}$  e  $ECN_{C-C}$ ) e o comprimento médio de ligação ( $d_{av}^{Rh-Rh}$  e  $d_{av}^{C-C}$ ). Além disso, calculamos a distância média entre o cluster de  $Rh$  e o substrato ( $d_{Rh-C}$ ), a fim de verificar a tendência do cluster, de afastar-se ou aproximar-se do substrato após a otimização estrutural. Isso significa que, considerando o “chute inicial” para definir  $d_{Rh-C}$  de aproximadamente  $1,95 \text{ \AA}$ , podemos observar se após a otimização estrutural essa distância aumenta ou diminui. Também, analisamos todas as configurações a partir das seguintes propriedades: energia relativa total, momento magnético total e energia de adsorção.

### 3.4.3 Análise da Adsorção do Cluster Aberto

Na Tabela 3.19 (e Figura 3.22) são destacados os dados (e imagens) obtidos para as cinco configurações mais estáveis do cluster de  $Rh_8^{aberto}$  adsorvido sobre diferentes substratos: grafeno, NTC (12,0) e NTC (6,0). Primeiramente, constatamos que independente do substrato, a janela de energia (variação da energia relativa total) é muito pequena para cada um dos conjuntos de cinco configurações mais estáveis, mostrando que qualquer uma das cinco configurações seria quase que similarmente provável em uma situação experimental. Outro aspecto relevante

Conf. + $Rh_8^{aberto}$	$\Delta E_{tot}^i$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}^{C-C}$ (Å)	$ECN_{C-C}$	$d_{av}^{Rh-Rh}$ (Å)	$ECN_{Rh-Rh}$	$d_{Rh-C}$ (Å)	$E_{ads}$ (eV)
grafeno								
07	0,16	4,00	1,43	3,02	2,39	3,00	2,29	0,06
08	0,03	10,00	1,42	3,01	2,39	3,01	2,32	-0,06
02	0,03	0,00	1,43	3,04	2,40	2,98	2,33	-0,06
10	0,02	10,00	1,42	3,01	2,39	3,00	2,37	-0,07
09	0,00	10,00	1,42	3,01	2,39	3,01	2,29	-0,09
NTC (12,0)								
03	0,11	4,00	1,43	3,04	2,43	3,00	2,26	-0,68
02	0,09	6,00	1,43	3,03	2,42	3,00	2,24	-0,69
06	0,09	10,00	1,43	3,02	2,40	3,01	2,30	-0,70
07	0,06	8,00	1,43	3,02	2,40	3,01	2,28	-0,73
04	0,00	8,00	1,43	3,02	2,40	3,01	2,26	-0,79
NTC (6,0)								
07	0,20	7,00	1,44	3,04	2,40	3,01	2,18	-1,76
09	0,11	8,00	1,44	3,03	2,40	3,00	2,21	-1,85
05	0,11	8,00	1,44	3,03	2,40	3,00	2,20	-1,85
04	0,11	8,00	1,44	3,03	2,40	3,00	2,21	-1,85
03	0,00	1,00	1,44	3,07	2,44	3,10	2,18	-1,96

Tabela 3.19 - Propriedades para grafeno/NTC (12,0)/NTC (6,0) +  $Rh_8^{aberto}$  (ver Figura 3.22): energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação  $C-C$  ( $d_{av}^{C-C}$ ), número de coordenação efetivo  $C-C$  ( $ECN_{C-C}$ ), comprimento médio de ligação  $Rh-Rh$  ( $d_{av}^{Rh-Rh}$ ), número de coordenação efetivo  $Rh-Rh$  ( $ECN_{Rh-Rh}$ ), distância mínima de ligação  $Rh-C$  ( $d_{Rh-C}$ ) e energia de adsorção ( $E_{ads}$ ).

consiste nos diferentes valores de momento magnético total obtidos, ao mesmo tempo que um valor de  $m_T$  diferente de zero é um indicativo de adsorção do cluster sobre os substratos, a grande variedade de valores mostra a sensibilidade do sistema em relação à forma como o cluster é adsorvido.

Observamos que, independente do substrato, o cluster aberto não sofre grandes distorções, preservando sua forma geométrica (cubo). Isso pode ser constatado pelos valores de  $d_{av}^{Rh-Rh}$  e  $ECN_{Rh-Rh}$ , os quais apresentaram uma variação de 2,1% e 4,0%, respectivamente, após a adsorção. Da mesma forma, o substrato também manteve-se praticamente inalterado após a adsorção do cluster aberto, com variação de 1,4% em  $d_{av}^{C-C}$  e 2,0% em  $ECN_{C-C}$ . Esse aspecto mostra-se muito interessante, já que, alterações (distorções) na geometria do sistema estão diretamente relacionadas com mudanças nas propriedades físicas, sendo assim, não havendo grandes alterações estruturais implica em conservação das propriedades originais do sistema.

Pela tabela, também constatamos que após a otimização estrutural, a tendência do cluster foi de se afastar do substrato, ou seja, a otimização foi iniciada com o valor de 1,95 Å para  $d_{Rh-C}$ , porém, após a adsorção o cluster fica a uma distância de 2,29 Å do grafeno, 2,26 Å do NTC (12,0) e 2,18 Å do NTC (6,0). Atrelado a essa distância, podemos constatar os valores de energia de adsorção, os quais são mais acentuados a medida que a curvatura dos substratos

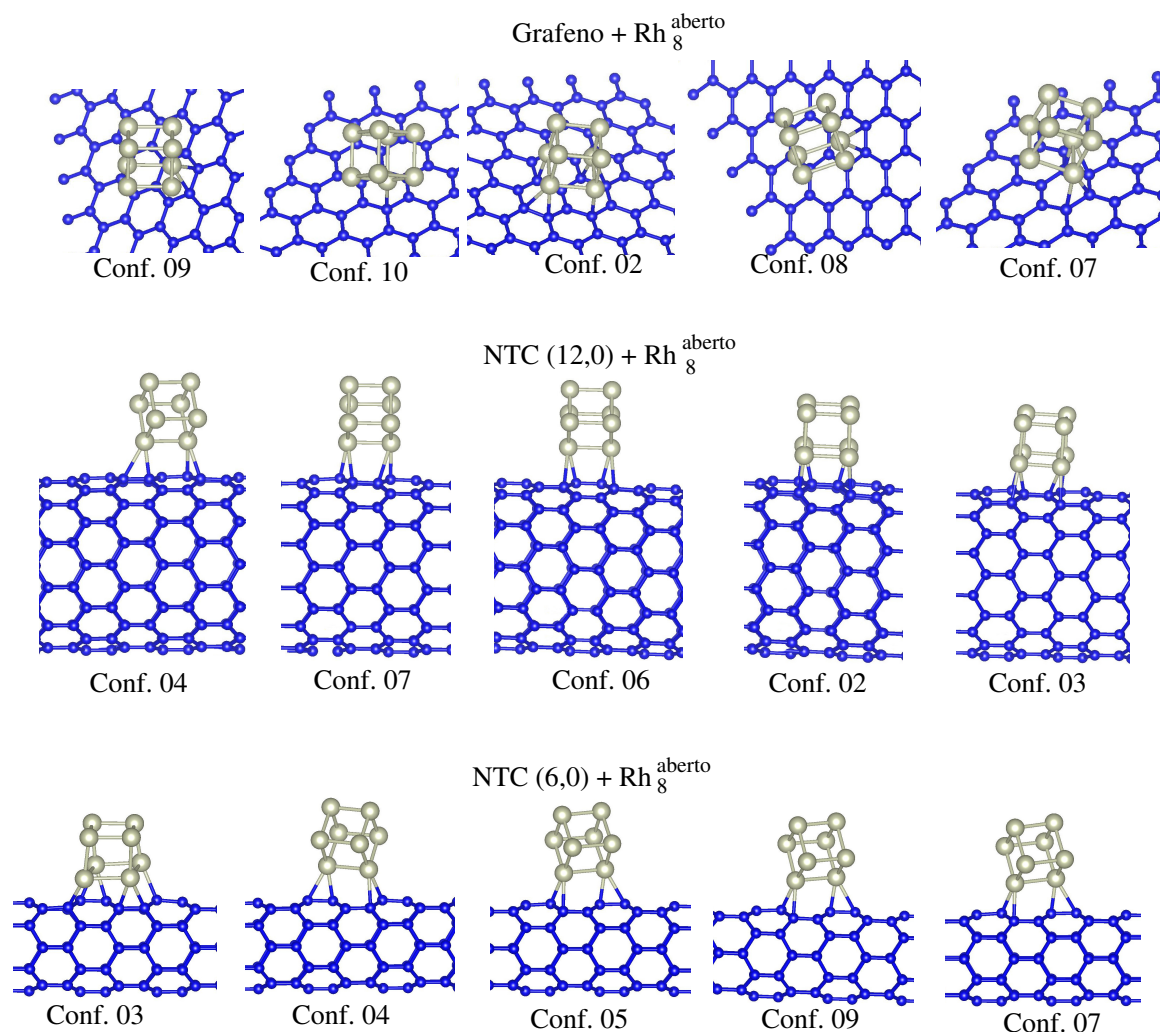


Figura 3.22 - Configurações mais estáveis para carbonáceos interagindo com  $Rh_8^{aberto}$ .

aumenta. Verificamos, assim, os pequenos valores de  $E_{ads}$  para o grafeno e os valores mais acentuados para o NTC de menor diâmetro. Assim, podemos estabelecer uma relação direta entre a curvatura do substrato e a ancoragem dos clusters.

### 3.4.4 Análise da Adsorção do Cluster Compacto

Os resultados e as configurações do cluster de  $Rh_8^{compacto}$  sobre o grafeno, NTC (12,0) e NTC (6,0) são mostrados na Tabela 3.20 e na Figura 3.23. Inicialmente, observamos que o intervalo de energia (variação da energia relativa total), que abrange cada uma das cinco configurações para o cluster compacto, é maior em relação ao intervalo energético para o cluster aberto. Esse aspecto revela que o cluster compacto possui maior seletividade em relação a adsorção sobre os substratos, especialmente sobre NTC (12,0), para o qual temos uma diferença de 0,46 eV em relação a segunda melhor configuração.

Em termos estruturais, observamos que tanto o substrato quanto o cluster compacto não sofrem grandes distorções, ou seja, os substratos permanecem praticamente inalterados após a adsorção

Conf. + $Rh_8^{compacto}$	$\Delta E_{tot}^i$ (eV)	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$d_{av}^{C-C}$ (Å)	$ECN_{C-C}$	$d_{av}^{Rh-Rh}$ (Å)	$ECN_{Rh-Rh}$	$d_{Rh-C}$ (Å)	$E_{ads}$ (eV)
grafeno								
07	0,20	0,00	1,43	3,07	2,56	4,51	2,24	-0,88
10	0,17	0,00	1,43	3,05	2,55	4,57	2,31	-0,91
08	0,15	0,00	1,43	3,06	2,55	4,51	2,26	-0,92
04	0,14	6,00	1,43	3,04	2,54	4,44	2,20	-0,94
09	0,00	4,00	1,43	3,04	2,55	4,54	2,24	-1,08
NTC (12,0)								
01	0,87	6,00	1,43	3,05	2,57	4,52	2,42	-1,38
06	0,56	4,00	1,43	3,03	2,55	4,53	2,17	-1,69
09	0,53	0,00	1,43	3,05	2,55	4,33	2,20	-1,72
05	0,46	2,00	1,43	3,05	2,55	4,39	2,21	-1,80
07	0,00	4,00	1,43	3,06	2,56	4,48	2,21	-2,25
NTC (6,0)								
06	0,99	1,00	1,44	3,06	2,55	4,55	2,15	-2,53
10	0,48	2,00	1,44	3,08	2,53	4,18	2,18	-3,04
09	0,34	9,00	1,44	3,09	2,57	4,49	2,18	-3,19
03	0,02	5,00	1,44	3,09	2,57	4,49	2,17	-3,51
04	0,00	0,00	1,44	3,13	2,57	4,50	2,26	-3,52

Tabela 3.20 - Propriedades para grafeno/NTC (12,0)/NTC (6,0) +  $Rh_8^{compacto}$  (ver Figura 3.23): energia relativa total ( $\Delta E_{tot}^i$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação C-C ( $d_{av}^{C-C}$ ), número de coordenação efetivo C-C ( $ECN_{C-C}$ ), comprimento médio de ligação Rh-Rh ( $d_{av}^{Rh-Rh}$ ), número de coordenação efetivo Rh-Rh ( $ECN_{Rh-Rh}$ ), distância mínima de ligação Rh-C ( $d_{Rh-C}$ ) e energia de adsorção ( $E_{ads}$ ).

do cluster compacto, com variação de 0,7% para  $d_{av}^{C-C}$  e mudando 3,3% em relação aos valores de  $ECN_{C-C}$ . Os valores para  $d_{av}^{Rh-Rh}$  e  $ECN_{Rh-Rh}$  mostraram uma variação de 1,6% e 9,3%, respectivamente, após a adsorção. Assim, similar ao que ocorre ao cluster aberto, a mudança mínima na geometria dos clusters garante que as interessantes propriedades de clusters de metais de transição permaneçam após a adsorção sobre carbonáceos.

Isolados os substratos (puros) não possuem momento magnético total, tal fato se altera com a adsorção para as estruturas mais estáveis de grafeno e do NTC (12,0), as quais apresentam  $m_T$  igual a 4  $\mu_B$ . A estrutura mais estável do cluster compacto sobre NTC (6,0) apresenta momento magnético nulo, porém, a segunda melhor configuração, a qual é degenerada em energia (0,02 eV menos estável), possui momento magnético total de 5  $\mu_B$ .

Da mesma maneira que para o cluster aberto, para  $Rh_8^{compacto}$  observamos que  $d_{Rh-C}$  aumenta após a otimização estrutural. Em relação ao valor inicial de 1,95 Å, observamos que  $d_{Rh-C}$  aumenta para 2,24, 2,21 e 2,26 Å para os clusters sobre grafeno, NTC (12,0) e NTC (6,0), respectivamente. Tal resultado ocorre, principalmente, devido a formação de ligações do tipo *bridge*, para a maioria das configurações. Outra propriedade de suma importância que deve ser destacada é a  $E_{ads}$ , podemos observar que todas as configurações destacadas possuem forte preferência pela adsorção do cluster  $Rh_8^{compacto}$  sobre os substratos. Uma vez mais, confirma-

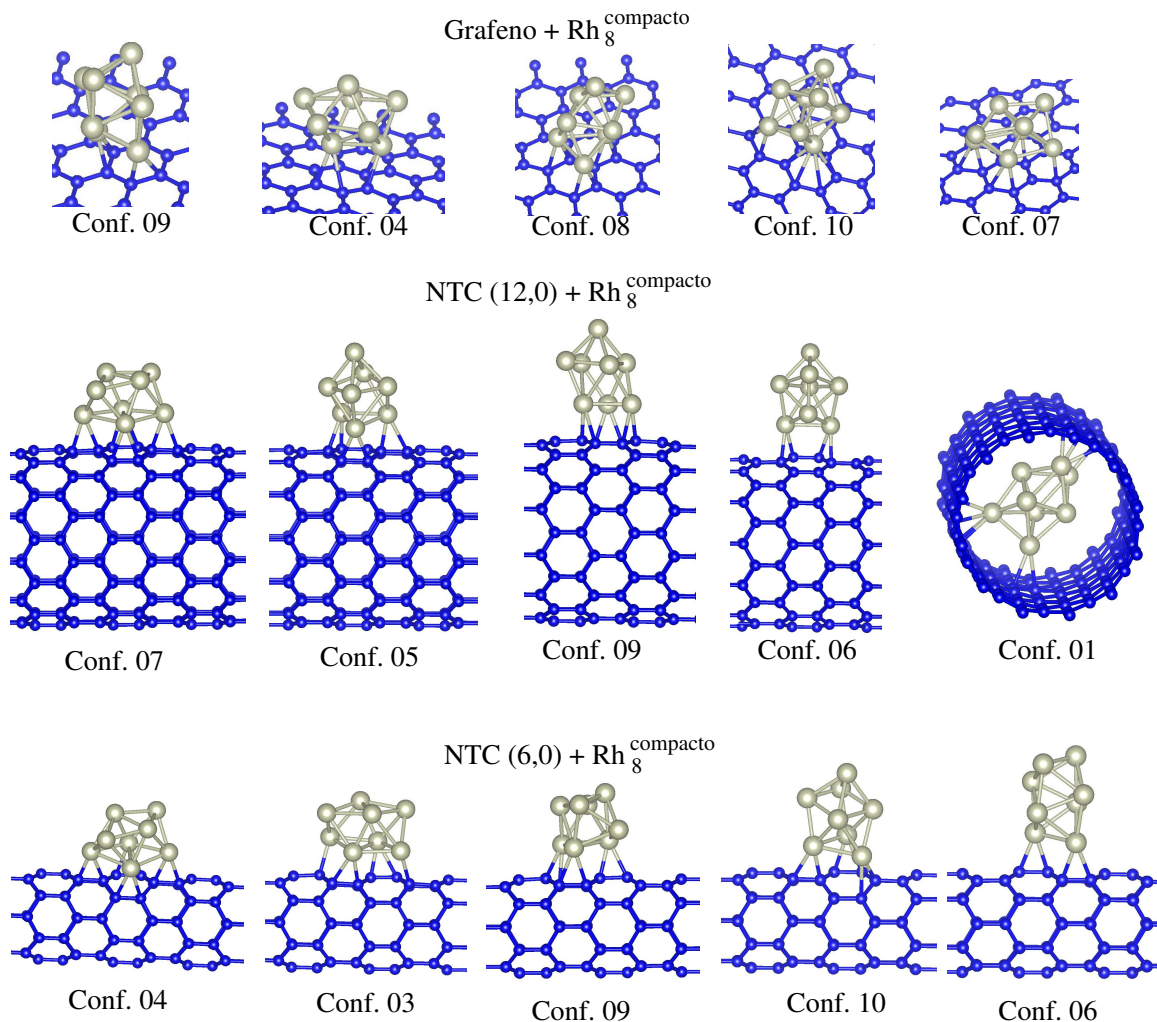


Figura 3.23 - Configurações mais estáveis para carbonáceos interagindo com  $Rh_8^{\text{compacto}}$ .

mos a tendência de que o aumento da curvatura (diminuição do diâmetro do substrato) está diretamente relacionado com a ancoragem (aumento em módulo da energia de adsorção) dos clusters sobre o substrato.

### 3.4.5 Discussão sobre Clusters de $Rh$ Adsorvidos em Carbonáceos

De forma geral, de acordo com nossos resultados o NTC (6,0) oferece uma maior ancoragem aos clusters de  $Rh_8$ , onde a  $E_{ads}$  é maior para o NTC (6,0) do que para NTC (12,0) e o grafeno. Isso está relacionado com o fato que a curvatura do tubo influencia na adsorção dos clusters, onde a medida que é aumentado o diâmetro do tubo ocorre uma diminuição da interação dos clusters com os suportes. Esses resultados estão de acordo com resultados reportados na literatura [63]. Assim, a ordem de intensidade de adsorção, segundo trabalhos anteriores [63], se dá primeiramente para o NTC (6,0) e passa por NTC (9,0), NTC (12,0), NTC (18,0) e quase desaparece para o grafeno, tendência que está em total acordo com nossos resultados.

Quando ocorre adsorção sobre um substrato, os clusters compactos ligam de maneira mais intensa sobre os suportes, isso ocorre para os três tipos de suporte testados, ou seja, NTC (6,0),



NTC(12,0) e grafeno. O aumento da  $E_{ads}$  é de aproximadamente 80%, 185% e 1100% para os clusters compactos em relação à adsorção dos clusters abertos sobre NTC (6,0), NTC (12,0) e grafeno, respectivamente.

Outra constatação de suma importância, diz respeito à mudança de estabilidade entre clusters abertos e compactos quando ocorre mudança de ambiente químico. Em fase gasosa, os clusters abertos são mais estáveis do que os clusters compactos, por cerca de 1,27 eV. Para o grafeno, a diferença de estabilidade entre clusters aberto e compactos cai para 0,29 eV, ou seja, a configuração mais estável de cluster aberto sobre grafeno é, ainda, 0,29 eV mais estável do que a configuração mais estável de cluster compacto sobre o grafeno. No entanto, para o caso dos NTCs, temos que as configurações mais estáveis para o cluster compacto sobre o NTC (6,0) e NTC (12,0) são 0,29 eV e 0,19 eV, respectivamente, mais estáveis do que as configurações mais estáveis para o cluster aberto sobre os NTCs.

De forma geral, ao analisarmos as alterações do substrato após a adsorção, constatamos que as mudanças do comprimento médio de ligação e do número de coordenação efetivo são muito pequenas. Em outras palavras, uma comparação direta entre os valores dos parâmetros estruturais para o grafeno e os NTCs, mostra que temos praticamente os mesmos valores para o  $d_{av}^{C-C}$  e para o  $ECN_{C-C}$ , para os carbonáceos em fase gasosa e, posteriormente, após a adsorção dos clusters. De maneira similar, os parâmetros estruturais para os clusters sofrem pequenas alterações e/ou distorções quando compara-se a fase gasosa com a fase adsorvida sobre os carbonáceos. Por outro lado, alterações significativas ocorrem para o momento magnético total, ocorrendo de maneira geral uma grande diminuição nesse valor, após a adsorção.

Outro aspecto de grande relevância consiste no fato de que o sistema híbrido apresenta momento magnético total. Tal fato é importante do ponto de vista de possíveis aplicações do sistema como sensor, já que o momento magnético total poderia ser usado como propriedade detectora no caso da adsorção de moléculas específicas (por exemplo, NO e CO).



## 4 CONCLUSÃO

Neste trabalho realizamos um estudo de clusters de  $Rh$  de 2 a 15 átomos e nanoestruturas de carbono (NTC (6,0), NTC (12,0) e grafeno), utilizando para isso, cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade. Procuramos entender os sistemas puros, bem como, a interação entre os sistemas, formando os sistemas híbridos. Inicialmente, realizamos testes relacionados a metodologia empregada neste trabalho, calculando as propriedades energéticas e estruturais do *bulk* de  $Rh$ . Através desses cálculos constatamos a confiabilidade da metodologia, onde as propriedades estudadas estavam em excelente concordância com resultados reportados na literatura.

Para todos os sistemas estudados neste trabalho realizamos testes de convergência para os principais parâmetros (energia de corte, convergência em força, convergência em energia, supercélula, pontos  $\vec{k}$ ) envolvidos nos cálculos, de modo que os detalhes computacionais não interferissem nos resultados. Definidos os parâmetros necessários para a correta execução dos cálculos, geramos um conjunto de configurações para os clusters de  $Rh$  de 2 a 15 átomos e, posteriormente, as configurações para cada nanoestrutura de carbono estudada. Cabe ressaltar que os testes metodológicos possibilitaram um grande aprendizado em ambos os sentidos, aumentando o conhecimento dos sistemas estudados e aumentando o entendimento do funcionamento, ajustes e adequações da metodologia computacional.

Através dos cálculos executados para todas as configurações de clusters de  $Rh$ , para as quais procuramos construir um conjunto diversificado de geometrias, obtivemos um conjunto de estruturas de mais baixa energia, em excelente concordância com a literatura. Verificamos que os clusters de  $Rh$  seguem um padrão estrutural bem definido para as estruturas mais estáveis, baseado em estruturas cúbicas. Para  $Rh_8$  a estrutura mais estável segue a formação de um cubo e para  $Rh_{12}$  a estrutura mais estável é constituída por dois cubos sobrepostos. Também, realizamos o cálculo das frequências vibracionais para os clusters de mais baixa energia e obtivemos valores reais (positivos), o que representa a comprovação de que as estruturas obtidas são mínimos locais verdadeiros.

Usando a análise da densidade de estados eletrônicos, verificamos a contribuição majoritária dos estados  $d$  para os clusters de  $Rh$ , com o indicativo dos clusters serem reativos, dada a contribuição dos estados eletrônicos na região do nível de Fermi. Para comprovação, calculamos o centro de gravidade dos estados  $d$  ocupados. Através de tal análise, constatamos a proximidade do centro de gravidade dos estados  $d$  ocupados em relação à energia de Fermi, fato indicativo de que os clusters de  $Rh$ , especialmente os de menor tamanho, são bons candidatos para reações catalíticas.

Através do conceito de segunda diferença em energia determinamos os tamanhos de maior estabilidade energética ( $Rh_{12}$  e  $Rh_8$ ), ou seja, os tamanhos de clusters que possuem maior

probabilidade de serem obtidos experimentalmente. Procurando entender a unidade básica de repetição (formação de um cubo) desses sistemas, escolhemos o cluster  $Rh_8$  para o processo de adsorção sobre os carbonáceos. Seguindo os questionamentos da literatura, sobre a estabilidade de clusters abertos *versus* clusters compactos, incluímos além do cluster de  $Rh_8$  aberto (mais estável), a melhor estrutura compacta do conjunto estrutural para este tamanho, a fim de entender as alterações que ocorrem em um ambiente químico diferente.

Posteriormente, analisamos os carbonáceos em sua forma pura, fazendo um estudo das propriedades estruturais, energéticas e magnéticas. Selecionamos três estruturas com diferentes diâmetros, ou seja, diâmetro pequeno (NTC (6,0)), diâmetro médio (NTC (12,0)) e diâmetro infinito (grafeno). Observamos que, quanto maior a curvatura dos carbonáceos, menor são seus valores de energia de ligação. Também, mais uma vez, constatamos a precisão dos cálculos executados, no qual verificamos que o grafeno e os NTCs não possuem momento magnético total, assim como é conhecido na literatura. Além disso, obtivemos excelente concordância com resultados reportados na literatura para as propriedades estruturais ( $ECN$  e  $d_{av}$ ). É importante destacar que, também, testamos o correto ajuste metodológico para o parâmetro de rede do grafeno e o comprimento de ligação  $C - C$ , e ambos os resultados concordam com dados da literatura.

Finalmente, obtido o entendimento das propriedades dos clusters de  $Rh_n$  em fase gasosa e dos carbonáceos em forma pura, realizamos a adsorção dos clusters de  $Rh$  sobre as nanoestruturas de carbono. Nessa etapa, constatamos a preferência energética pela adsorção dos clusters de  $Rh$  sobre os carbonáceos, possuindo em sua maioria preferência pelo sítio *bridge* de adsorção para as configurações que possuem os maiores valores (em módulo) da  $E_{ads}$  para NTC (6,0) e (12,0). Além disso, constatamos que, independente do substrato, o cluster (tanto aberto quanto compacto) não sofre grandes distorções, preservando sua forma geométrica. Da mesma forma, o substrato também manteve-se praticamente inalterado após a adsorção dos clusters. Fato interessante, já que, alterações mínimas na estrutura atômica devem implicar na conservação das propriedades dos constituintes dos sistemas adsorvidos.

Tanto o grafeno quanto os NTCs não possuem momento magnético quando isolados (puros), todavia, a adsorção de clusters de  $Rh$  faz com que esse cenário se altere e diferentes valores de momento magnético total são obtidos para o sistema composto. Tal aspecto, além de ser um indicativo de adsorção do cluster sobre os substratos, revela através dos diferentes valores de momento magnético a sensibilidade do sistema em relação à forma como o cluster é adsorvido.

De maneira geral, há uma relação direta entre a curvatura do substrato e a ancoragem dos clusters, ou seja, a energia de adsorção é mais acentuada (em módulo) a medida que a curvatura dos substratos aumenta, conseqüentemente, temos pequenos valores da energia de adsorção para o grafeno e os valores mais acentuados para o NTC de menor diâmetro. Verificamos que a adsorção dos clusters de  $Rh_8$  sobre os suportes é mais intensa para a estrutura de cluster

compacta do que para o cluster aberto. Além disso, a curvatura do tubo influencia na adsorção dos clusters, onde a medida que aumenta-se o diâmetro da estrutura de carbono, ocorre uma diminuição da interação dos clusters com os suportes.

A estabilidade que é maior para o cluster aberto em fase gasosa ( $1,27 \text{ eV}$ ), diminui significativamente quando os clusters são colocados sobre o suporte de grafeno ( $0,29 \text{ eV}$ ) e se inverte quando a deposição se dá sobre os NTCs ( $-0,29 \text{ eV}$  para NTC (6,0) e  $-0,19 \text{ eV}$  para NTC (12,0)), ou seja, os clusters compactos depositados sobre NTCs são mais estáveis do que os clusters abertos depositados. Assim, constatamos que o ambiente químico é muito importante no que diz respeito à estabilidade do sistema.

Por fim, esperamos ter contribuído para a melhoria no entendimento da física de clusters de  $Rh$ , nanoestruturas de carbono e na combinação dos dois sistemas. Gostaríamos de ressaltar que o sistema combinado apresenta-se promissor para estudos futuros no campo de sensores de moléculas.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WHITESIDES, G. M. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. **Small**, Wiley Online Library, v. 1, n. 2, p. 172–179, 2005. 19
- [2] BALETTO, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 77, n. 1, p. 371, 2005. 19
- [3] ALONSO, J. Electronic and atomic structure, and magnetism of transition-metal clusters. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 100, n. 2, p. 637–678, 2000. 19, 20, 49
- [4] DE HEER, W. A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 65, n. 3, p. 611, 1993. 19, 20
- [5] TURNER, M.; GOLOVKO, V. B.; VAUGHAN, O. P.; ABDULKIN, P.; BERENQUER-MURCIA, A.; TIKHOV, M. S.; JOHNSON, B. F.; LAMBERT, R. M. Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 454, n. 7207, p. 981–983, 2008. 19
- [6] SCHMID, G.; FENSKE, D. **Metal clusters and nanoparticles**. [S.l.]: The Royal Society, 2010. 19
- [7] CASTLEMAN, A.; JENA, P. Clusters: A bridge across the disciplines of environment, materials science, and biology. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 28, p. 10554–10559, 2006. 19
- [8] KAŠPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 77, n. 4, p. 419–449, 2003. 19
- [9] OKRUT, A.; RUNNEBAUM, R. C.; OUYANG, X.; LU, J.; AYDIN, C.; HWANG, S. J.; ZHANG, S.; OLATUNJI-OJO, O. A.; DURKIN, K. A.; DIXON, D. A. et al. Selective molecular recognition by nanoscale environments in a supported iridium cluster catalyst. **Nature Nanotechnology**, Nature Research, v. 9, n. 6, p. 459–465, 2014. 19
- [10] TYO, E. C.; VAJDA, S. Catalysis by clusters with precise numbers of atoms. **Nature Nanotechnology**, Nature Research, v. 10, n. 7, p. 577–588, 2015. 19
- [11] PIOTROWSKI, M. J.; TERESHCHUK, P.; DA SILVA, J. L. F. Theoretical investigation of small transition-metal clusters supported on the CeO<sub>2</sub> (111) surface. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 118, n. 37, p. 21438–21446, 2014. 20
- [12] ZHAO, Q.; NARDELLI, M. B.; LU, W.; BERNHOLC, J. Carbon nanotube-metal cluster composites: a new road to chemical sensors? **Nano Letters**, ACS Publications, v. 5, n. 5, p. 847–851, 2005. 20, 21

- [13] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991. 20, 21
- [14] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. 20
- [15] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. **Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications**. [S.l.]: Academic press, 1996. 20, 21
- [16] DRESSELHAUS, M. S.; AVOURIS, P. Introduction to carbon materials research. In: **Carbon Nanotubes**. [S.l.]: Springer, 2001. p. 1–9. 20
- [17] RAO, C.; GOVINDARAJ, A. **Nanotubes and Nanowires RSC Nanoscience & Nanotechnology Series**. [S.l.]: RSC Publishing: Cambridge, UK, 2005. 20, 21
- [18] SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 253, n. 2, p. 337–358, 2003. 20, 21
- [19] IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 363, n. 6430, p. 603–605, 1993. 21
- [20] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Physical properties of carbon nanotubes**. [S.l.]: World Scientific, 1998. 21
- [21] YILDIRIM, T.; CIRACI, S. Titanium-decorated carbon nanotubes as a potential high-capacity hydrogen storage medium. **Physical Review Letters**, APS, v. 94, n. 17, p. 175501, 2005. 21
- [22] PAULOSE, M.; SHANKAR, K.; VARGHESE, O. K.; MOR, G. K.; HARDIN, B.; GRIMES, C. A. Backside illuminated dye-sensitized solar cells based on titania nanotube arrayelectrodes. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 17, n. 5, p. 1446, 2006. 21
- [23] MATRANGA, C.; BOCKRATH, B. Hydrogen-bonded and physisorbed CO in single-walled carbon nanotube bundles. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 109, n. 11, p. 4853–4864, 2005. 21
- [24] DA SILVA, L. B.; FAGAN, S. B.; MOTA, R. Ab initio study of deformed carbon nanotube sensors for carbon monoxide molecules. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 4, n. 1, p. 65–67, 2004. 21
- [25] KAMAT, P. V. Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 1, n. 2, p. 520–527, 2009. 21



- [26] JASUJA, K.; LINN, J.; MELTON, S.; BERRY, V. Microwave-reduced uncapped metal nanoparticles on graphene: Tuning catalytic, electrical, and raman properties. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 1, n. 12, p. 1853–1860, 2010. 21
- [27] PAULOSE, M.; VARGHESE, O. K.; MOR, G. K.; GRIMES, C. A.; ONG, K. G. Unprecedented ultra-high hydrogen gas sensitivity in undoped titania nanotubes. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 17, n. 2, p. 398, 2005. 21
- [28] KIM, S. Gas sensors based on paschen’s law using carbon nanotubes as electron emitters. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 39, n. 14, p. 3026, 2006. 21
- [29] ZANOLLI, Z.; CHARLIER, J. C. Single-molecule sensing using carbon nanotubes decorated with magnetic clusters. **ACS Nano**, ACS Publications, v. 6, n. 12, p. 10786–10791, 2012. 21
- [30] DA SILVA, J. L. F.; PIOTROWSKI, M. J.; AGUILERA-GRANJA, F. Hybrid density functional study of small  $Rh_n$  ( $n = 2 - 15$ ) clusters. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 86, p. 125430, 2012. 13, 22, 50, 54
- [31] DU, J.; SUN, X.; JIANG, G. Adsorption of the  $Ir_4$  cluster on single-wall carbon nanotubes: the zigzag types are more suitable. **RSC Advances**, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 60286–60293, 2015. 22, 61
- [32] HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. theory and methods. In: CAMBRIDGE UNIV PRESS. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. [S.l.], 1928. v. 24, n. 01, p. 89–110. 25, 29
- [33] FOCK, V. „Selfconsistent“ field mit austausch für natrium. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 62, n. 11-12, p. 795–805, 1930. 25, 29
- [34] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. 25, 29, 30, 33, 34
- [35] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. 25, 29, 30, 31, 33, 34
- [36] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. 27
- [37] BORN, M.; HUANG, K.; LAX, M. Dynamical theory of crystal lattices. **American Journal of Physics**, American Association of Physics Teachers, v. 23, n. 7, p. 474–474, 1955. 27
- [38] THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIV PRESS. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. [S.l.], 1927. v. 23, n. 05, p. 542–548. 29

- [39] FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928. 29
- [40] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980. 33
- [41] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. 33, 34
- [42] PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, APS, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992. 33, 34
- [43] BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, APS, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994. 38
- [44] PICKETT, W. E. Pseudopotential methods in condensed matter applications. **Computer Physics Reports**, Elsevier, v. 9, n. 3, p. 115–197, 1989. 38
- [45] PAYNE, M. C.; TETER, M. P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T.; JOANNOPOULOS, J. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 64, n. 4, p. 1045, 1992. 38
- [46] SINGH, D. J.; NORDSTROM, L. **Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2006. 38
- [47] PIOTROWSKI, M. J. **PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS E ELETRÔNICAS DE PARTÍCULAS DE 13 E 55 ÁTOMOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO**. Dissertação (Tese (Doutorado)) — Universidade Federal de Santa Maria, 2012. 13, 38
- [48] KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. **Physical Review B**, APS, v. 49, n. 20, p. 14251, 1994. 43
- [49] KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, APS, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996. 43
- [50] KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 15, 45, 47
- [51] HOPPE, R. The coordination number – an “inorganic chameleon”. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 9, n. 1, p. 25–34, 1970. 46

- [52] HOPPE, R. Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR). **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 150, n. 1-4, p. 23–52, 1979. 46
- [53] BAE, Y.-C.; OSANAI, H.; KUMAR, V.; KAWAZOE, Y. Nonicosahedral growth and magnetic behavior of rhodium clusters. **Physical Review B**, APS, v. 70, n. 19, p. 195413, 2004. 53
- [54] BAE, Y.-C.; KUMAR, V.; OSANAI, H.; KAWAZOE, Y. Cubic magic clusters of rhodium stabilized with eight-center bonding: Magnetism and growth. **Physical Review B**, APS, v. 72, n. 12, p. 125427, 2005. 53
- [55] ZHANG, W.; XIAO, L.; HIRATA, Y.; PAWLUK, T.; WANG, L. The simple cubic structure of Ir clusters and the element effect on cluster structures. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 383, n. 1, p. 67–71, 2004. 53
- [56] HARDING, D. J.; GRUENE, P.; HAERTELT, M.; MEIJER, G.; FIELICKE, A.; HAMILTON, S. M.; HOPKINS, W. S.; MACKENZIE, S. R.; NEVILLE, S. P.; WALSH, T. R. Probing the structures of gas-phase rhodium cluster cations by far-infrared spectroscopy. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 133, n. 21, p. 214304, 2010. 53
- [57] HARDING, D. J.; WALSH, T. R.; HAMILTON, S. M.; HOPKINS, W.; MACKENZIE, S. R.; GRUENE, P.; HAERTELT, M.; MEIJER, G.; FIELICKE, A. Communications: The structure of  $\text{Rh}_8^+$  in the gas phase. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 132, n. 1, p. 011101, 2010. 53
- [58] FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 108, n. 3, p. 845–910, 2008. 57
- [59] HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. **Advances in Catalysis**, Academic Press Inc, San Diego, 2000. 58
- [60] MEYER, J. C.; KISIELOWSKI, C.; ERNI, R.; ROSSELL, M. D.; CROMMIE, M.; ZETTL, A. Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 8, n. 11, p. 3582–3586, 2008. 61
- [61] MEYER, J. C.; GEIM, A. K.; KATSNELSON, M. I.; NOVOSELOV, K. S.; BOOTH, T. J.; ROTH, S. The structure of suspended graphene sheets. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 446, n. 7131, p. 60–63, 2007. 61, 64
- [62] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976. 62

[63] STAYKOV, A.; OOISHI, Y.; ISHIHARA, T. Immobilizing metal nanoparticles on single wall nanotubes. Effect of surface curvature. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 118, n. 17, p. 8907–8916, 2014. 78