

**Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química**

**Umar Lucio Esper Mucelli Rezende**

**Explorando a estrutura de nanoclusters de  
titânio (até 10 átomos) e os encapsulamentos  
em nanotubos de carbono**

**Belo Horizonte-MG, Julho de 2019**

UFMG / ICEx / DQ 1.358  
D. 739

Umar Lucio Esper Mucelli Rezende

## **Explorando a estrutura de nanoclusters de titânio (até 10 átomos) e os encapsulamentos em nanotubos de carbono**

**Dissertação** apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Jadson Cláudio Belchior

Coorientador: João Pedro Braga

Belo Horizonte-MG

Julho de 2019

Ficha Catalográfica

R467e Rezende, Umar Lucio Esper Mucelli  
2019 Explorando a estrutura de nanoclusters de titânio  
D (até 10 átomos) e os encapsulamentos em nanotubos de  
carbono [manuscrito] / Umar Lucio Esper Mucelli  
Rezende. 2019.  
91 f.: il.

Orientador: Jadson Cláudio Belchior.  
Coorientador: João Pedro Braga

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

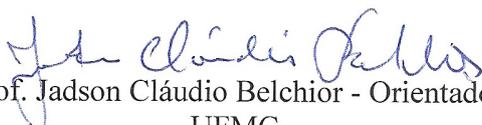
1. Físico-química - Teses 2. Nanotubos de carbono  
- Teses 3. Nanotecnologia - Teses 4. Algoritmo  
genético 5. Funcionais de densidade - Teses . I.  
Belchior, Jadson Cláudio - Orientador II. Braga, João  
Pedro - Coorientador. III. Título

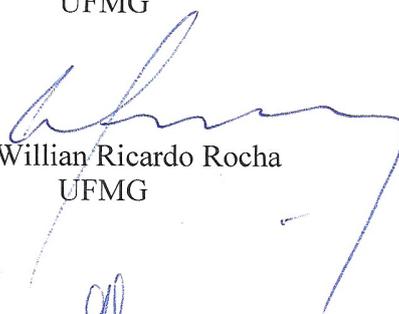
CDU 043

**"Explorando a Estrutura de Nanoclusters de Titânio (até 10 Átomos) e os Encapsulamentos em Nanotubos de Carbono"**

**Umar Lucio Esper Mucelli Rezende**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. Jadson Cláudio Belchior - Orientador  
UFMG

  
Prof. Willian Ricardo Rocha  
UFMG

  
Prof. Guilherme Ferreira de Lima  
UFMG

Belo Horizonte, 26 de julho de 2019.

*Dedico esta, bem como todas as minhas demais conquistas,  
aos meus amados pais Luciana Esper Barão e Umar Lucio Mucelli Rezende  
por sempre estarem comigo em todos os momentos.*

# Agradecimentos

Agradeço aos meus pais por pelo apoio incondicional nestes dois anos de mestrado.

Agradeço ao meu orientador, Jadson Cláudio Belchior, por todos os conselhos, pela paciência e ajuda nesse período.

Ao meu coorientador e professor João Pedro Braga pela dedicação e apoio.

Aos meus amigos por sempre estarem comigo em qualquer situação.

À UFMG e ao departamento de química por toda infraestrutura, e seriedade em suas atividades.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para realização deste trabalho de pesquisa.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,  
mas lutei para que o melhor fosse feito.  
Não sou o que deveria ser,  
mas Graças a Deus,  
não sou o que era antes.”  
(Martin Luther King)*

# Resumo

Clusters são agregados de partículas que podem abranger propriedades bem diferentes dependendo de seu tamanho, podendo se assemelhar a átomos ou moléculas individuais até propriedades observadas no limite do *bulk* do material. Devido a essa diferenciação de propriedades, clusters podem ser considerados como uma nova classe de materiais atraindo amplo interesse dentro do meio científico. A hipersuperfície de clusters de titânio, menores que 10 átomos, foi explorada utilizando um algoritmo acoplado ao pacote de química computacional quântica GAMESS-US para determinação das energias dos diversos sistemas formados. O método *ab initio* DFT foi usado considerando o funcional de troca-correlação B3LYP enquanto que as funções de base foram testadas. A intenção desta abordagem é promover a geração de estruturas iniciais livres das tendências estruturais que vêm acompanhadas do uso de uma expressão de energia potencial empírica. Os mínimos obtidos com esta abordagem serão refinados, ainda utilizando a metodologia DFT, no pacote ORCA, porém com conjunto de funções de base DEF2-TZVP capazes de obter resultados com maior precisão. A validade da escolha do funcional e da base foram propostas com base em dados de referência experimentais obtidos para o dímero de titânio. Foi encontrado que as estruturas dos clusters apresentam quase sempre uma forma distorcida e com multiplicidade de *spin* elevada. Uma análise da densidade eletrônica ponderada pelo número de ocupação fracionária (*fractional occupation number weighted electron density - FOD*) foi feita nestes clusters com objetivo avaliar a correlação eletrônica do sistema e foi encontrado que esses não possuem caráter multi-configuracional, validando a metodologia utilizada. Devido a elevada demanda computacional os clusters de 3 e 4 átomos foram escolhidos para um estudo de encapsulamento por nanotubos de carbono para observar as alterações das propriedades do nanotubo de carbono. O cluster  $Ti_3$  encapsulado em um nanotubo *armchair* (5,5) (comprimento e diâmetro, 15 Å e 7 Å, respectivamente) produziu apenas uma interação eletrostática com o nanotubo sem grandes alterações estruturais ou eletrônicas, por outro lado, o  $Ti_4$  aumentou o caráter metálico do nanotubo, observado pela redução de 0,38 eV no *gap* HOMO-LUMO para o composto de inclusão  $Ti_4@NTC$ , assim como alterações na estrutura gráfica do nanotubo, observado pela redução da intensidade na banda D no espectro Raman do composto de inclusão em relação ao nanotubo puro, indicando de forma preliminar que o encapsulamento de clusters de titânio podem gerar novos materiais, por exemplo, com propriedades eletroquímicas mais eficientes.

**Palavras-chaves:** Titânio. Nanotubos de carbono. Clusters metálicos. DFT. Algoritmo Genético. FOD.

# Abstract

Clusters are particle aggregates that may span very different properties depending on their size. They may resemble properties of individual atoms or molecules, to properties observed at the bulk material. Due to this distinction in properties, clusters can be considered a new class of materials attracting wide interest within the scientific community. The hypersurface of titanium clusters, smaller than 10 atoms, was explored using an genetic algorithm coupled with GAMESS-US computational quantum chemistry package to make DFT-level energy evaluation with B3LYP exchange-correlation functional. This approach was used with the intention to generate initial structures unbiased, as opposed of using empirical potentials. The global minima obtained with this approach was refined, still at DFT-level, with ORCA but with DEF2-TZVP basis set as they provide more accurate results. The functional and basis set was validated using experimental reference data for Ti dimer. It has been found that the global minima cluster structures almost always exhibit a distorted shaped and high spin multiplicity. A fractional occupation number weighted electron density (FOD) analysis was performed in these clusters with the objective to evaluate the electronic correlation of the system, proving that it has strong static correlation further validating our methodology. Due to high computational cost, we choose only  $Ti_3$  and  $Ti_4$  to study how they would interact and affect carbon nanotubes structure and properties after being encapsulated. The  $Ti_3$  cluster incapsulated in the carbon nanutube armchair (5,5)(with 15 and 7 Å of length and diameter respectively) did only an electrostatic interaction with the nanotube without promoting major structural or electronic changes, on the other hand,  $Ti_4$  increased the metallic character of the nanotube, observed by the reduction of 0.38 eV in the HOMO-LUMO gap for the inclusion compound  $Ti_4NTC$ , as well as changes in the graphitic structure of the nanotube, by the reduction of D-band intensity in the Raman spectrum of the compound  $Ti_4@NTC$  relative to the pure nanotube. Preliminary studies indicates that the encapsulation of titanium clusters can generate new materials, for example with more efficient electrochemical properties.

**Keywords:** Titanium. Carbon Nanotubes. Metallic clusters. DFT. Genetic algorithm. FOD.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Nanotubos de carbono do tipo <i>armchair</i> (a), <i>zig-zag</i> (b) e quiral (c). . . . .	4
Figura 2 – Fluxograma de funcionamento do GA utilizado neste trabalho acoplado à otimização e avaliação de energia por metodologia quântica através do pacote externo GAMESS-US marcado em caixas vermelhas. . . . .	26
Figura 3 – Orientação inicial dos clusters de titânio em relação a superfície interna do nanotubo de carbono para a construção dos modelos dos compostos de inclusão $Ti_3@NTC$ (a) e $Ti_4@NTC$ (b). . . . .	29
Figura 4 – Estruturas de $Ti_3$ encontradas pelo QGA. . . . .	32
Figura 5 – Estruturas de $Ti_4$ encontradas pelo QGA. . . . .	33
Figura 6 – Estruturas de $Ti_5$ encontradas pelo QGA. . . . .	33
Figura 7 – Estruturas de $Ti_6$ encontradas pelo QGA. . . . .	34
Figura 8 – Estruturas de $Ti_7$ encontradas pelo QGA. . . . .	34
Figura 9 – Estruturas de $Ti_8$ encontradas pelo QGA. . . . .	35
Figura 10 – Estruturas de $Ti_9$ encontradas pelo QGA. . . . .	35
Figura 11 – Estruturas de $Ti_{10}$ encontradas pelo QGA. . . . .	36
Figura 12 – Estrutura reotimizada de clusters $Ti_3$ e $Ti_4$ com $S = 0 \hbar$ . . . . .	38
Figura 13 – Estrutura de mínimo para a estrutura $Ti_4$ (c) com $S = 0 \hbar$ . . . . .	39
Figura 14 – Estrutura reotimizada de clusters $Ti_5$ e $Ti_6$ com $S = 0 \hbar$ . . . . .	40
Figura 15 – Estrutura reotimizada de clusters $Ti_7$ e $Ti_8$ com $S = 0 \hbar$ . . . . .	41
Figura 16 – Estrutura reotimizada de clusters $Ti_9$ e $Ti_{10}$ com $S = 0 \hbar$ . . . . .	42
Figura 17 – Energia de ligação em função do crescimento do cluster de titânio com $S = 0 \hbar$ . . . . .	43
Figura 18 – Estruturas de mínimo global calculado para $Ti_n$ , com $3 \leq n \leq 10$ . . . . .	45
Figura 19 – Energia de ligação em função do crescimento do cluster de titânio para as melhores estruturas encontradas baseado na figura 18. . . . .	46
Figura 20 – Primeira e segunda diferença de energia para as melhores estruturas encontradas baseado na figura 18. . . . .	47
Figura 21 – (a) A energia do HOMO e do LUMO para os diferentes tamanhos de cluster. (b) A diferença de energia HOMO-LUMO para os diferentes tamanhos de cluster . . . . .	49
Figura 22 – Superfície FOD com $\sigma = 0,005 \text{ e/Bohr}^3$ (B3LYP/DEF2-TZVP T = 9000 K) para os clusters $Ti_2$ , $Ti_6$ , $Ti_9$ e $Ti_{10}$ . . . . .	51
Figura 23 – Geometrias otimizadas no nível B3LYP/6-31G/Def2-TZVP dos compostos de inclusão $Ti_3@NTC$ (a) e $Ti_4@NTC$ (b). . . . .	53
Figura 24 – Orbitais moleculares de fronteira calculados para o NTC (a) e para os compostos de inclusão $Ti_3@NTC$ (b) e $Ti_4@NTC$ (c). . . . .	55

Figura 25 – Simulação dos espectros Raman calculados para o nanotubo de carbono isolado (a) e para os compostos de inclusão $\text{Ti}_3\text{@NTC}$ (b) e $\text{Ti}_4\text{@NTC}$ (c). As principais bandas de absorção estão descritas na Tabela 9. . . .	57
Figura 26 – Superfície FOD com $\sigma = 0,005 \text{ e/Bohr}^3$ (B3LYP/DEF2-TZVP T = 9000 K) para os clusters $\text{Ti}_3$ , $\text{Ti}_4$ , $\text{Ti}_5$ , $\text{Ti}_7$ e $\text{Ti}_8$ . . . . .	71

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Distância de ligação ( $\text{\AA}$ ) e frequência vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ ) para $\text{Ti}_2$ em estado tripleto. . . . .	31
Tabela 2 – Comparação entre as energias de ligação para o clusters da figura 12 com $S = 0 \hbar$ . . . . .	39
Tabela 3 – Comparação entre as energias de ligação para o clusters da figura 14 com $S = 0 \hbar$ . . . . .	40
Tabela 4 – Comparação entre as energias de ligação para o clusters da figura 15 e 16 com $S = 0 \hbar$ . . . . .	41
Tabela 5 – Energia de ligação para todas as estruturas de clusters de titânio para diferentes multiplicidades de <i>spin</i> . Valor com * identificam estruturas que apresentaram duas ou mais frequências vibracionais negativas. . . . .	44
Tabela 6 – Diferença de energia para a mesma estrutura em diferentes multiplicidades, relativo à multiplicidade mais estável. . . . .	48
Tabela 7 – Parâmetros estruturais calculados para os clusters de titânio isolados e seus valores nas respectivas geometrias otimizadas dos compostos de inclusão $\text{Ti}_n@N\text{TC}$ formados. As distâncias de ligação $d$ são dadas em $\text{\AA}$ e os ângulos $\theta$ e $\angle$ são dados em graus. . . . .	54
Tabela 8 – Energia de formação ( $\Delta E_F$ ) e parâmetros termodinâmicos ( $T = 298,15 \text{ K}$ , $p = 1 \text{ atm}$ ) para os compostos de inclusão $\text{Ti}_n@N\text{TC}$ . Todos os valores estão em $\text{kcal mol}^{-1}$ . . . . .	56
Tabela 9 – Frequências calculadas (em $\text{cm}^{-1}$ ) e atribuições para as principais bandas observados nos espectros Raman do NTC e dos compostos de inclusão $\text{Ti}_n@N\text{TC}$ . . . . .	58

# Sumário

	Introdução . . . . .	1
Objetivos	. . . . .	6
<b>I</b>	<b>TEORIA E ABORDAGEM COMPUTACIONAL</b>	<b>7</b>
1	QUÍMICA QUÂNTICA . . . . .	8
2	O MÉTODO HARTREE-FOCK . . . . .	10
3	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT) . . . . .	16
4	O ALGORITMO GENÉTICO . . . . .	21
<b>II</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>23</b>
5	O ALGORITMO GENÉTICO QUÂNTICO . . . . .	24
6	CÁLCULO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA . . . . .	28
<b>III</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>30</b>
7	TRATAMENTO INICIAL DO QGA . . . . .	31
8	CÁLCULOS DFT . . . . .	38
9	INCLUSÃO DOS CLUSTERS EM NANOTUBOS DE CARBONO .	53
10	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS . . . . .	59
	REFERÊNCIAS . . . . .	61
	<b>APÊNDICES</b>	<b>70</b>
	APÊNDICE A – DENSIDADE FOD . . . . .	71
	APÊNDICE B – ARTIGO DESENVOLVIDO . . . . .	72

# Introdução

A palavra cluster, de origem inglesa, é muito utilizada no contexto de química dos materiais e, mesmo em português cuja tradução mais adequada seria aglomerados, ainda assim tem sido mantida como clusters. Um cluster pode ser definido como um grupo ou aglomerado de unidades (computadores, átomos, moléculas) fortemente ligados, de modo que, em muitos aspectos, podem ser considerados um único sistema. Para átomos e moléculas são considerados clusters sistemas contendo desde espécies individuais até sistemas observados no limite do *bulk* do material (1). O limite do *bulk* de um material é o limite quando o sistema se torna grande o suficiente para que suas propriedades se tornem bem definidas e não variem com o aumento do tamanho do sistema, isto é, caracteriza-se para o *bulk* uma propriedade intensiva. Essas nanoestruturas atraem muita atenção de pesquisadores por exibirem propriedades, as vezes, muito diferentes do seu material *bulk*, geralmente com forte dependência de seus tamanhos podendo ser caracterizada como uma propriedade extensiva, isto é, que depende da massa, volume, número de partículas, etc. (2). Um simples exemplo é o metal paládio que no seu estado sólido é não magnético porém em alguns clusters apresenta momento magnético diferente de zero (3).

O tamanho reduzido para sistemas de clusters acarreta em uma razão superfície/volume elevada e, portanto, apresentando efeitos de energia de superfície podendo levar à formação de novos materiais e estruturas não cristalinas que não seria possível com o material *bulk* (1,2). Outro fator importante é a composição destas nanoestruturas. Alterações na composição ou a simples adição de um novo elemento em sua estrutura pode levar a propriedades físicas e químicas completamente diferentes de suas contrapartes separadas (4). Clusters compostos por diferentes átomos podem ser classificados como um novo tipo de material, e como existem inúmeras combinações de tamanho e composição diferentes este é um campo muito atrativo para pesquisas experimentais e teóricas com resultado notáveis (2,5–8). Existe um grande apelo científico por clusters metálicos e nanoligas, especialmente envolvendo metais de transição devido ao seu potencial de aplicações em catálise, microeletrônica e nanotecnologia (9). O interesse por tais sistemas vai além de entender e determinar suas estruturas, sendo o foco entender como estas estruturas crescem e como suas propriedades se comportam perante este crescimento.

Enquanto vários outros clusters de metais de transição, incluindo ferro (10), níquel (11), silício (12), alumínio (13) e vanádio (14) foram alvos de muitas pesquisas de evolução estrutural e propriedades eletrônicas; porém, clusters de titânio não tiveram a mesma atenção ao longo dos anos (9). A medida que os usos do titânio metálico começaram a expandir para aplicações em catálise, ciências aerospaciais e médicas, houve um grande interesse em desenvolver novos métodos de processamento do titânio em pó para dopagem

e criação de compósitos (15). Devido a esses avanços tecnológicos o interesse por clusters de titânio aumentou nos últimos anos incluindo alguns trabalhos experimentais. Sakurai *et al.* fez um estudo mostrando que os números mágicos para clusters de  $Ti_N$  usando espectrometria de tempo de voo (TOF) (16) são em  $N = 7, 13, 15, 19$  e  $25$  tamanhos de cluster em que foram observados uma intensidade mais elevada no TOF (17). Lian *et al.* (18) estudou caminhos de dissociação e energia de ligação para clusters de íons titânio e sugere que para pequenos clusters de titânio a estrutura no estado fundamental deverá preferencialmente ser um icosaedro. Usando a técnica de espectroscopia fotoeletrônica Liu *et al.* (19) confirmou os resultados obtidos por Lian *et al.* porque é possível notar um estreitamento no espectro fotoeletrônico para estruturas altamente simétricas em  $N = 13$  e  $55$ . Liu *et al.* também mostrou que a afinidade eletrônica dos clusters de titânio não pode ser extrapolada para o *bulk* e que o crescimento do cluster não apresenta tendência de empacotamento como é observado no *bulk*.

Os estudos teóricos para clusters de titânio são focados em clusters pequenos ou tamanhos específicos (20–22). Apenas em trabalhos mais recentes que clusters titânio maiores foram explorados em nível teórico. Sun *et al.* (23) fez um estudo envolvendo a análise de evolução estrutural, eletrônica e propriedades de ligação variando com o tamanho do cluster para  $Ti_N$ , para  $N = 2-20$ . Para expandir mais o entendimento de clusters de titânio Tomas *et al.* faz um estudo ainda mais completo para  $Ti_N$ , sendo  $N = 2-32$  (9).

Há várias formas diferentes de descrever as ligações entre os átomos de um cluster, seja usando potenciais atomísticos empíricos, teoria do funcional de densidade (DFT) ou outros métodos *ab initio*. É importante encontrar, para um dado número de átomos, qual é o arranjo de átomos ou moléculas responsável pela estrutura de menor energia potencial, o mínimo global (GM) na hipersuperfície de energia potencial. É importante determinar a estrutura do clusters de mínimo global, pois estes são os candidatos mais prováveis de serem encontrados caso seja feito um estudo experimental (24). Encontrar este GM é uma tarefa árdua, pois a demanda computacional (também usado na literatura custo computacional) para otimizar um sistema com  $N$  átomos e  $3N-6$  graus de liberdade cresce exponencialmente (25, 26). Adiciona-se a isso o custo computacional de avaliar a energia potencial do sistema por método *ab initio* a cada iteração e a dificuldade extra quando o sistema escolhido envolve metais de transição, devido ao alto nível de hibridização *sd* entre elétrons de valência e, portanto, é possível verificar porque é viável trabalhar com sistemas pequenos para clusters de titânio devido, portanto, às condições computacionais existentes.

Um tratamento mecânico-quântico completo para este tipo de sistema demanda tempo e computação de alto desempenho, em contrapartida, produz bons resultados para o estudo teórico de pequenos clusters. Muitas vezes utiliza-se um potencial empírico

para estabelecer um bom ponto de partida para o método quântico, pois os métodos *ab initio* aplicados a metais de transição são bem sensíveis à condição inicial e porque estes potenciais são apenas expressões analíticas parametrizadas, que são extremamente rápidas de serem calculadas. Não existem muitos potenciais empíricos parametrizados para metais de transição, mas por exemplo, o potencial de *Finnis Sinclair* (FS) (27, 28) foi usado por James *et al.* (29) para o estudo de clusters de  $\text{Mo}_N$  e  $\text{Fe}_N$ , para  $N = 3-100$ , com resultados muito bons sendo possível determinar os números mágicos, tipos preferenciais de estruturas e ainda uma comparação com métodos semi-empíricos (29). Independente do método usado para avaliar a energia dos clusters, sabe-se que o número de mínimos locais presentes na hipersuperfície de energia potencial aumenta drasticamente à medida que o cluster aumenta de tamanho. Muitos métodos foram desenvolvidos para buscar o mínimo global, porém a existência de múltiplos mínimos locais ocultando a presença do mínimo legítimo (o de energia mínima ou global) faz com que muitos desses métodos falhem, incentivando o desenvolvimento de novos métodos mais eficientes.

Uma das abordagens empregadas na solução de problemas com muitos mínimos globais e muitas variáveis é o uso de algoritmos evolucionários. Estes algoritmos utilizam como base modelos evolucionários biológicos, cujo princípio básico parte da premissa que os indivíduos melhor adaptados possuem maior capacidade de sobreviver e competir dentro de seu ambiente natural, produzindo indivíduos cada vez melhores através de sua descendência. Dentro do contexto de algoritmos evolucionários existem várias metodologias diferentes, incluindo algoritmos genéticos, estratégias de evolução, método do enxame e programação evolucionária (30).

O algoritmo genético tem se mostrado bastante adequado como opção para abordar problemas de minimização em superfícies de energia potenciais (SEP) apresentando vantagens como: dispensa necessidade de calcular o gradiente na SEP, baixo custo computacional e por ser um método estocástico tem maior chance de identificar o mínimo global, ao invés de ficar preso em mínimos locais. Utilizar algoritmos genéticos associados a potenciais empíricos tem sido uma técnica comum para estabelecer um ponto de partida para posterior refinamento utilizando métodos de estrutura eletrônica mais rigorosos (31, 32), porém é mais raro encontrar associação direta à métodos quânticos *ab initio*.

O cálculo de estrutura eletrônica utilizando teorias mecânico quânticas acarreta um alto custo computacional mas dentro deste subgrupo de teorias o método DFT se destaca por apresentar um bom custo-benefício em relação à precisão do método versus custo computacional. A DFT é uma metodologia utilizada em química e na física para estudar a estrutura eletrônica de átomos, moléculas e até mesmo para o estado sólido. Embora exista uma polêmica em relação se a DFT deve ou não ser considerada um método *ab initio*, não devemos deixar de considerar que é uma metodologia que já foi utilizada com muito sucesso em inúmeros trabalhos e é ideal para sistemas grandes ou de alta

complexidade (33).

A DFT nos permite trabalhar com sistemas maiores e/ou mais complexos devido a suas aproximações e baixo custo computacional quando comparado a métodos de mais alto nível, isto nos permite estender o foco para a interação dos nanoclusters com outras estruturas, em específico nanotubos de carbono (NTC). Os nanotubos de carbono são alótropos do carbono com nanoestrutura cilíndrica, identificado pela primeira vez pelo físico japonês *Sumio Iijima* (34). Os nanotubos podem ser encontrados de várias formas, com extremidade aberta, fechada, com uma única ou múltiplas paredes, e foram alvos de múltiplas linhas de pesquisa incluindo síntese, caracterização, alteração química e aplicações para estas nanoestruturas (35–37).

O modelo teórico para obtenção de nanotubos de carbono parte do enrolamento de uma única folha de grafeno em uma direção axial (38). As condições deste enrolamento podem gerar três tipos, estruturalmente diferentes, de nanotubos de carbono, sendo eles *armchair*, *zig-zag* e quiral, como é ilustrado na Figura 1.

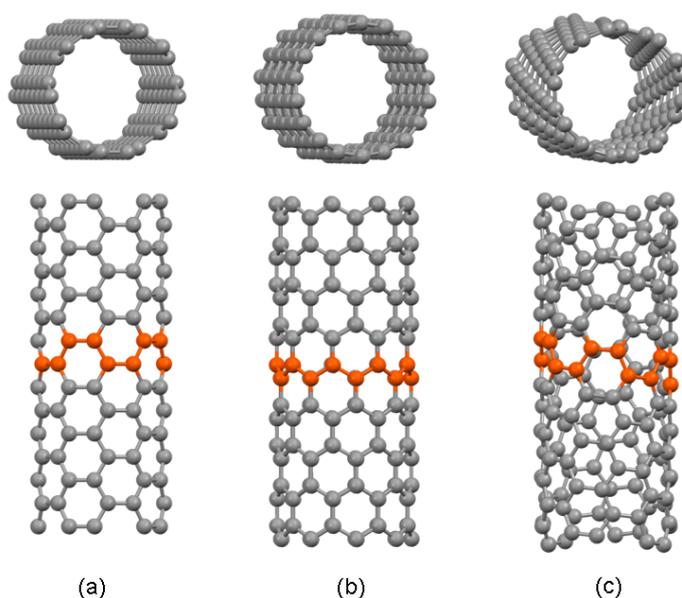


Figura 1 – Nanotubos de carbono do tipo *armchair* (a), *zig-zag* (b) e quiral (c).

estas três estruturas também possuem propriedades eletrônicas muito distintas, uma delas é a diferença de energia, ou *gap*, entre orbitais moleculares de fronteira HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital* ou orbital molecular mais alto ocupado) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* ou orbital molecular mais baixo não ocupado) (39). Nanotubos do tipo *armchair* apresentam o *gap* HOMO-LUMO muito próximo de zero e isso lhes conferem caráter metálico. Em contrapartida os nanotubos do tipo *zig-zag* e quiral são considerados semicondutores, pois apresentam o *gap* HOMO-LUMO maior.

A caracterização dos nanotubos também é feita por um conjunto característico de picos no seu respectivo espectro Raman (40, 41), conhecidos como banda D, G e o modo de respiração radial (RBM). A banda D, por volta dos  $1350\text{ cm}^{-1}$ , está associado à ordem ou desordem da estrutura dos nanotubos e pode ser utilizada para identificar a presença de um defeito ou uma ligação com outra molécula (42). O pico próximo a  $1570\text{ cm}^{-1}$  é conhecido como banda G o qual é proveniente da rede de átomos de carbono de hibridização  $sp^2$  (43) e pode ser associado à medida do grau metálico do nanotubo (44, 45). O RBM é encontrado em baixas frequências (100 a  $600\text{ cm}^{-1}$ ) e está diretamente associado ao diâmetro do nanotubo (46, 47).

Os nanotubos possuem diversas aplicações, e são usados na confecção de dispositivos como sensores de gases e sensores biológicos, emissores de elétrons para mostradores. Eles também podem ser combinados com outros materiais, como polímeros e fibras, servindo como elemento de reforço para formação de compósitos com excelentes propriedades mecânicas (48). Os nanotubos de carbono também podem ser funcionalizados. A funcionalização pode acontecer através de suas paredes, pontas ou por encapsulamento e isto expande o potencial para uma vasta área de aplicações dentro da nanotecnologia. A funcionalização dos nanotubos pode alterar propriedades eletrônicas e mecânicas. Por exemplo para facilitar a interação dos nanotubos com moléculas orgânicas e biológicas (49), com outros grupos químicos como moléculas tóxicas, fármacos (50, 51) e até mesmo vírus e bactérias (52).

A funcionalização dos nanotubos de carbono também pode ser feita utilizando metais de transição ou clusters dos mesmos. *Zhuang et al.* (53) fez um estudo introduzindo os metais de transição do bloco 3d diretamente na matriz defeituosa de nanotubos de carbono mostrando que apenas os metais ferromagnéticos, ferro, cobalto e níquel, foram capaz de formar ligação química com os carbonos do nanotubo defeituoso. Um estudo do efeito de encapsulamento de clusters de tungstênio, rênio e ósmio em nanotubos de carbono feito por *Zoberbier et al.* (54) mostra que quando este encapsulamento é submetido a um feixe eletrônico de  $80\text{ keV}$  a reatividade dos clusters metálicos segue a ordem  $W < Re < Os$ , e que o cluster de ósmio é tão reativo com o nanotubo que causa sua ruptura. *Clemens et al.* (55) concluiu através de um estudo experimental que nanotubos com deposição de titânio e posterior adição de lítio como agente redutor, tem possível aplicação como nanomaterial capaz de armazenar hidrogênio.

Este trabalho visa descrever e estudar clusters de titânio, partindo de pequenos conjuntos de átomos onde é possível fazer uma breve comparação entre o método teórico e resultados experimentais com a finalidade de validar o método para o estudo de crescimento e propriedades dos clusters. O tratamento proposto aqui será puramente dentro dos limites da mecânica quântica, ou seja, desde a sugestão de estruturas iniciais até o tratamento final será feito utilizando os pacotes computacionais quânticos, GAMESS-US (56) e

ORCA (57,58), amplamente utilizados para explorar este tipo de problemas. Este trabalho também abordará o uso de um algoritmo genético acoplado ao pacote quântico GAMESS-US (56) com três operadores diferenciados Predador, Imigração e *Highlander* para fazer uma varredura inicial de possíveis estruturas para clusters de até 10 átomos em nível DFT.

É evidente, a partir das informações apresentadas até aqui, interesse em descrever clusters cada vez maiores com a maior exatidão e rigor possíveis. Afinal, a dependência das propriedades dos clusters em relação a seu tamanho já foi extensivamente discutida. Entretanto ainda há interesse em revisitar os clusters menores explorando novos conceitos e metodologias com objetivo de entender melhor estes sistemas complexos que são os nanoclusters de metais de transição. Devemos reforçar que um tratamento teórico de alto nível para este tipo de sistema se torna rapidamente proibitivo até mesmo para sistemas pequenos porém isto serve como incentivo para identificar metodologias mais eficientes que sejam capaz de descrever tais sistemas em determinadas condições.

## Objetivos

O objetivo deste trabalho parte da geração de uma condição inicial, isto é, estruturas iniciais de clusters, utilizando o algoritmo genético discutido aqui acoplado com o pacote quântico GAMESS-US para estruturas diretamente tratadas usando a teoria do funcional de densidade para clusters de  $Ti_n$  com  $n \leq 10$ . A seguir, essas estruturas passarão por um refinamento utilizando o pacote quântico ORCA (57,58) ainda em nível DFT, porém com um conjunto de funções de base maior capaz de descrever o sistema melhor incluindo várias multiplicidades de *spin* diferentes. A análise e escolha do funcional e conjunto de funções de base apropriados para os cálculos DFT foram feitas com base na aproximação de valores experimentais para dímeros de titânio. Posteriormente foi feita a inclusão de clusters de titânio no interior de nanotubos de carbono para avaliar as alterações sofridas pelo nanotubo no pacote quântico Gaussian 09 (59).

# Parte I

## Teoria e abordagem computacional

# 1 Química quântica

Sistemas físicos com dimensões próximas ou abaixo da escala atômica são tratados por uma teoria física chamada mecânica quântica, desenvolvida durante a primeira metade do século XX. Embora a mecânica quântica seja um ramo fundamental da física, ela também é a base teórica de vários campos da química. O pilar mais básico da mecânica quântica é a equação de Schrödinger:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = i\hbar\frac{d\Psi}{dt} \quad (1.1)$$

Na equação 1.1,  $\hat{\mathcal{H}}$  é um operador responsável por descrever a soma das parcelas de energia cinética e potencial do sistema.

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad (1.2)$$

No formato do hamiltoniano apresentado em 1.2 o primeiro termo está associado à energia cinética eletrônica e o segundo termo à energia potencial. Nota-se que não há nenhum termo para descrever a energia cinética do núcleo, isso porque a maioria dos hamiltonianos são construídos usando a aproximação de Bohr-Oppenheimer que, resumindo em poucas palavras, considerando que uma vez a massa do núcleo é muito superior à dos elétrons, seu movimento em relação aos elétrons será muito mais lento e, portanto, pode ser desprezado. Se o termo de energia potencial for independente do tempo, a equação 1.1 pode ser simplificada para a equação de Schrödinger independente do tempo.

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi \quad (1.3)$$

A equação de Schrödinger passa a ser uma equação de autovalor correspondente a energia total do sistema, representado por E na equação 1.3. Para tentarmos extrair uma propriedade de um determinado sistema é necessário obter a função de onda  $\Psi$  do sistema que por sua vez dependerá da determinação do operador Hamiltoniano adequado ao problema. Embora essas equações sejam bastante difíceis e amplamente utilizadas nota-se que só é possível obter uma solução exata para os casos mais simples.

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{j=1}^Z \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Ze^2}{r_j} \right\} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum_{j \neq k}^Z \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} \quad (1.4)$$

A equação 1.4 se refere à um hamiltoniano para um átomo neutro de número atômico Z, com carga nuclear Ze, rodeado por Z elétrons com carga -e. O primeiro termo está relacionado à energia cinética eletrônica somado à energia potencial eletrostática entre elétron e núcleo. O segundo termo da equação trata a relação elétron-elétron, mais especificamente, o potencial de repulsão entre o elétron e seus vizinhos. O termo referente a repulsão eletrônica é o termo

que impossibilita a resolução analítica da equação de Schrödinger, por isso a solução exata só é possível para átomos que possuam apenas um elétron, ou como são chamados, átomos hidrogenóides. Uma opção seria assumir que a contribuição da repulsão elétron-elétron seria algo próximo de nula, assim o hamiltoniano sempre poderia ser tratado como o de um átomo hidrogenóide, porém para um simples átomo de hélio contendo dois elétrons desconsiderar o termo de repulsão eletrônica gera um erro de 40% (60). Com isso podemos afirmar que a repulsão eletrônica tem contribuição pertinente e não deve ser ignorada. Se não podemos ignorar o termo de repulsão eletrônica mas também não é possível resolver a equação com ele, será necessário desenvolver métodos e aproximações que tornem possível resolver a equação de Schrödinger usando hamiltoniano do tipo apresentado na equação 1.4. Desde que esse problema foi descoberto nos primórdios da teoria quântica, tem-se tentado encontrar soluções para resolver problemas multieletrônicos e um dos artifícios usado até hoje é o método aproximativo de Hartree-Fock.

## 2 O método Hartree-Fock

O método Hartree-Fock foi um dos primeiros métodos usado com o objetivo de determinar a estrutura eletrônica de um átomo não hidrogenoide ou de uma molécula. O objetivo do método desenvolvido por Douglas Hartree (61,62) e Vladimir Fock (63) é resolver a equação de Schrödinger usando um hamiltoniano que considera a repulsão elétron-elétron porém, de forma aproximada, utiliza outro caminho para representar essa interação. A primeira ideia que fundamenta esse método é representado pela equação 2.1

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots) = \psi(r_1)\psi(r_2)\psi(r_3)\dots \quad (2.1)$$

A equação 2.1 é chamada de aproximação orbital e define que a função de onda global do sistema é o produto de funções de onda eletrônicas e logo na definição já é possível identificar um dos problemas desse tipo de aproximação. A interação elétron-elétron é desconsiderada nesse caso, uma vez implícito que cada elétron fica apenas em seu orbital sem interação com os demais elétrons. Como estamos trabalhando com funções de onda associadas a férmions com dois estados de spin  $\alpha$  e  $\beta$  podemos rescrever a equação 2.1 levando em consideração a função de onda espacial e a função de spin.

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots) = \psi(r_1)\alpha(\omega_1)\psi(r_2)\beta(\omega_2)\psi(r_3)\alpha(\omega_3)\dots \quad (2.2)$$

Na equação 2.2 os termos compostos por uma função espacial  $\psi(r)$  e uma função de spin  $\alpha(\omega)$  ou  $\beta(\omega)$  são entidades chamadas de spin-orbitais ou spinors. A equação 2.2 ainda possui um erro, ela não leva em consideração o princípio de Pauli. Wolfgang Pauli postulou que "Férmions devem ser representados por funções antissimétricas, quanto a troca de coordenadas", portanto a equação 2.2 deve ser ajustada de forma a incluir esse efeito de antissimetria conforme a equação 2.3.

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots) = \psi(r_1)\alpha(\omega_1)\psi(r_2)\beta(\omega_2)\psi(r_3)\alpha(\omega_3) - \psi(r_1)\beta(\omega_1)\psi(r_2)\alpha(\omega_2)\psi(r_3)\beta(\omega_3) + \dots \quad (2.3)$$

Agora a equação que representa a função de onda total do sistema está mais adequada para trabalhar sistemas atômicos ou moleculares, porém, ainda é difícil enxergar a antissimetria através da equação 2.3. John Slater (64) então propôs que um determinante bem montado conseguiria representar essa antissimetria da função de onda de uma forma

mais nítida e simplificada

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \cdots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \cdots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \cdots & \chi_N(x_N) \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

O determinante de Slater, como é chamado, representado genericamente pela equação 2.4 tem sua matriz determinante organizada de tal forma que cada linha representa um elétron e cada coluna corresponde a um spinor. Agora que foi definido como calcular a função de onda global é necessário calcular cada uma das funções de onda monoelétrônicas. Para resolver esse problema é utilizado o princípio variacional para calcular a função de onda de forma que ela produza o menor valor de energia possível para o sistema, em suma minimizar a energia eletrônica como mostrado na equação 2.5. Esta equação utiliza a notação Bra-ket também conhecida como notação de Dirac (65) e será utilizada em alguns casos para simplificar visualmente a equação.

$$E_0 = \langle \psi_0^* | \hat{H} | \psi_0 \rangle \quad (2.5)$$

onde o hamiltoniano eletrônico global do sistema  $\hat{H}$  é dado por (em unidades atômicas):

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (2.6)$$

$$v(i, j) = \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

$$\hat{H} = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} v(i, j) \quad (2.8)$$

A equação 2.6 é o operador de um elétron que contém a energia cinética e potencial de atração do elétron  $i$  com os núcleos. Para evitar o problema da repulsão eletrônica o artifício matemático utilizado é que cada elétron vai interagir com uma nuvem eletrostática que representa a carga média dos outros elétrons. A equação 2.7 é o operador de dois elétrons, responsável por descrever o potencial médio sentido por um determinado elétron devido à presença de todos os outros elétrons do sistema. Essa é a aproximação mais grosseira do método Hartree-Fock porém ela permite a resolução para problemas até então complexos, por envolver muitos elétrons.

$$f(i)\chi(x_i) = \varepsilon_j \chi_j(x_i) \quad (2.9)$$

A minimização de 2.5 que garante o cálculo dos valores de spin-orbitais ótimos, levando à equação 2.9 de Hartree-Fock. A equação de Hartree-Fock é usada para calcular a energia de cada spinor através da aplicação do operador de Fock que vem da 2.8, porém para cada elétron:

$$f(i) = h(i) + v(i, j) \quad (2.10)$$

O operador de Fock 2.10 é utilizado para calcular a energia de cada spinor e a energia total do sistema será dada pelo somatório das contribuições de um e dois elétrons:

$$\langle i | \hat{h} | j \rangle = \int dx_1 \chi_i^*(x_1) \hat{h}(r_1) \chi_j(x_1) \quad (2.11)$$

$$[ij|kl] = \int dx_1 \int dx_2 \chi_i^*(x_1) \chi_j(x_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k^*(x_2) \chi_l(x_2) \quad (2.12)$$

$$E_{HF} = \sum_i^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \sum_{i>j}^N [ii|jj] - [ij|ji] \quad (2.13)$$

A equação 2.11 é usada para calcular a contribuição energética (cinética e potencial atrativa) de um elétron para seu spinor e a equação 2.12 é usada para calcular a energia de repulsão entre um elétron e o "campo" de elétrons, também conhecida como integral de Coulomb  $[ii|jj]$  ou  $J_{ij}$ . A equação 2.12 também é usada para calcular a integral de troca  $[ij|ji]$ ,  $K_{ij}$ , que não tem um significado na interpretação clássica pois é resultado apenas dos efeitos quânticos associados à antissimetria eletrônica. Nota-se que na equação 2.12 a aproximação imposta que a energia de repulsão eletrônica é a relação entre um elétron e a média do "campo elétrico" produzido pelos outros elétrons.

O conjunto de equações 2.9 para um determinado sistema será não linear, portanto sua solução é feita por método iterativo nomeado Campo Autoconsistente de Hartree-Fock (HF-SCF). Como na maioria dos métodos iterativos, é necessário fornecer um ponto de partida para o cálculo. Neste caso, devemos escolher uma função de onda arbitrária inicial para descrever os spinors. Usando essa função-tentativa será possível calcular as energias de todos spinors em 2.9 que por sua vez gerará uma nova função de onda melhorada e assim sucessivamente até que a diferença de energia entre a iteração passada e a presente seja pequena o suficiente.

A princípio esse método não era computacionalmente eficiente de ser resolvido até que Clemes Roothaan (66) propôs que a função de onda deve ser descrita por uma combinação linear de orbitais, ou seja, os spinors otimizados para o sistema serão obtidos

através da combinação linear de um conjunto de funções, chamada de funções de base, centrada nos átomos, usualmente chamadas de orbitais atômicos (67).

$$\chi_i = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \tilde{\chi}_{\mu} \quad (2.14)$$

Na equação 2.14,  $C_{\mu i}$  é o parâmetro linear da combinação e  $\tilde{\chi}_{\mu}$  representa cada spinor. Essa definição de usar funções centradas nos átomos para descrever os orbitais atômicos foi completamente arbitrária, baseada apenas na intuição química, porém a função de onda ainda é apenas uma função matemática imparcial aos efeitos físicos e químicos a serem estudados (68).

Usando essa nova abordagem algumas modificações serão necessárias. As equações serão trabalhadas na forma matricial uma vez que isso é computacionalmente mais eficiente e facilita a integração desse conjunto de bases à equação de Hartree-Fock. Substituindo 2.14 em 2.9 e simplificarmos temos:

$$\begin{aligned} f(x_i) \sum_{\mu} C_{\mu i} \tilde{\chi}_{\mu}(x_i) &= \varepsilon_i \sum_{\mu} C_{\mu i} \tilde{\chi}_{\mu}(x_i) \\ F_{\nu\mu} &= \int dx_i \tilde{\chi}_{\nu}^*(x_i) f(x_i) \tilde{\chi}_{\mu}(x_i) \\ S_{\nu\mu} &= \int dx_i \tilde{\chi}_{\nu}^*(x_i) \tilde{\chi}_{\mu}(x_i) \\ \sum_{\mu} F_{\nu\mu} C_{\mu i} &= \varepsilon_i \sum_{\mu} S_{\nu\mu} C_{\mu i} \end{aligned} \quad (2.15)$$

A simplificação feita em 2.15 foi multiplicar a equação por  $\tilde{\chi}_{\nu}^*(x_i)$  e fazer a integração. De forma bem direta podemos transformar 2.15 em sua forma matricial:

$$FC = SC\varepsilon \quad (2.16)$$

Denominada equação de Hartree-Fock-Roothaan (69), a equação 2.16 contém a matriz de Fock  $F$  onde cada elemento desta matriz é dado pela integral  $F$  (equação 2.15) em que o operador de Fock atua em um orbital atômico. A matriz  $S$  é chamada de matriz de sobreposição (*overlap*) onde cada elemento é a integral de sobreposição  $S$  (equação 2.15) em um orbital atômico. Esse valor será zero quando os orbitais forem ortogonais pois não haverá sobreposição nenhuma, e assumirá o valor igual a unidade quando houver a sobreposição completa de orbitais, e um valor intermediário quando houver sobreposição parcial de orbitais atômicos. A matriz  $C$  é a matriz de coeficientes onde cada coluna será o conjunto de coeficientes que entram na combinação linear para cada spinor. A matriz  $\varepsilon$  é a matriz de energia, uma matriz diagonal em que cada elemento contém a energia de um spinor e o traço desta matriz é a energia total do sistema.

A equação 2.16 poderia ser tratada como equação de autovalor se a matriz de sobreposição  $S$  fosse uma matriz identidade, porém é possível trabalhar uma metodologia de mudança de bases que atenda essa condição. É importante notar que o ciclo HF-SCF ainda atende o princípio variacional, ou seja, a energia da função de onda tentativa sempre terá energia maior ou, no melhor cenário, igual a energia da função de onda real do sistema, princípio esse que, de certa forma, cria uma "garantia" de que a função obtida ao final do HF-SCF será boa. Outra vantagem da equação 2.16 é que para resolver 2.9 é necessário supor uma função de onda tentativa mas na equação de Hartree-Fock-Roothaan 2.16 é necessário definir apenas a base e os coeficientes da combinação linear para dar início ao ciclo HF-SCF.

As funções de base são funções matemáticas usadas para descrever os orbitais atômicos, quanto maior a base mais ela se aproximará de descrever os orbitais moleculares. Dentre os possíveis modelos, as duas funções mais comuns são:

$$\chi_{sto} = N r^a e^{-br} Y_{lm,j}(\theta, \phi) \quad (2.17)$$

$$\chi_{gto} = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \quad (2.18)$$

A função de Slater 2.17 é capaz de descrever a função de onda real de maneira excelente uma vez que ela mantém o mesmo esférico harmônico da função de onda real, exceto pela parte radial da função. O problema desta função está na aplicação computacional. A cúspide produzida nessa função é um desafio até para os computadores modernos o que torna sua utilização mais restrita. Por outro lado a função gaussiana 2.18 é amplamente utilizada porém é muito diferente do que seria a função de onda real, por isso utiliza-se uma combinação de gaussianas para gerar uma nova curva simulando as propriedades da função de Slater se tornando mais adequada para descrever a função de onda do sistema com um custo computacional inferior comparado as funções de Slater.

A princípio, a equação 2.14 é composta de um somatório de infinito orbitais atômicos para melhor descrever os orbitais moleculares, porém, isso é computacionalmente impossível. Portanto o tamanho das bases é um ponto crítico na precisão e no custo computacional do método. O conceito de base mínima é usado para descrever uma base que possui apenas uma função de base para cada tipo de orbital atômico no sistema estudado. É comum encontrar bases com duas, três ou mais funções de base para cada orbital comumente chamadas de "duplo- $\zeta$ ", "triplo- $\zeta$ " e assim por diante, respectivamente. A formação de ligação química geralmente envolve orbitais de valência então foi criado um tipo diferente de base chamada de "split-valence" onde os orbitais mais internos são descritos por apenas uma função de base e os orbitais mais externos são descritos por um número maior de funções de base. Além destas bases apresentadas ainda existem vários outros tipos que incluem funções de polarizadas, funções difusas, inclusão de efeitos

relativísticos, entre outros. Com estas bases bem estabelecidas resta apenas determinar os coeficientes da combinação linear de forma iterativa pelo HF-SCF.

Ao final do HF-SCF será obtido um conjunto spinors, para cada elétron do sistema será atribuído um spinor em ordem crescente de energia. Os spinors que sobraram, chamados de spinors virtuais, não serão inclusos no determinante de Slater quando o objetivo é obter a função de onda do sistema em seu estado fundamental (69), mas deve ser incluído para cálculos de estado excitado.

Embora seja um método repleto de falhas, a maioria dos métodos pós Hartree-Fock fazem referência ou utilizam a base do método Hartree-Fock original pois representa um ótimo ponto de partida sendo apenas necessário reduzir o número de aproximações tornando o método mais preciso. Estas melhorias foram apresentadas nos métodos pós Hartree Fock como é o caso dos métodos de perturbação de Möller-Plesset(MP) e coupled-cluster(CC) (67), e embora eles sejam considerados mais precisos que o método Hartree Fock eles apresentam um custo computacional elevado.

### 3 Teoria do funcional da densidade (DFT)

A teoria do funcional da densidade é um modelo quântico computacional usado para investigar a estrutura eletrônica em sistemas de muitos corpos, em particular átomos e moléculas, geralmente em estado fundamental. A DFT parte do princípio que um sistema multieletrônico pode ter suas propriedades determinadas fazendo o uso de funcionais (funções de outras funções) dependentes da densidade eletrônica. Assim o nome teoria do funcional da densidade vem do uso de funcionais de densidade eletrônica. Muito popular para cálculos em física do estado sólido, só entrou efetivamente para o cenário da química quântica quando a teoria foi refinada para tratar melhor os efeitos de troca e correlação eletrônica.

Dentro do contexto da DFT a estrutura eletrônica é avaliada a partir de um potencial aplicado ao sistema eletrônico. Esse potencial é construído a partir da soma de potenciais externos  $V_{ext}$ , dependente apenas da estrutura e composição do sistema, e o potencial efetivo  $V_{eff}$  que representa a interação inter-eletrônica. Com isso o sistema passa a ser representado como uma grande estrutura contendo  $n$  elétrons que pode ser estudado como um conjunto de equações de Schrödinger para sistemas mono-eletrônicos. Essas equações terão um formato bem similar ao método de Hartree-Fock porém, agora, denominadas equações de Kohn-Sham que também serão resolvidas por auto-consistência (70).

Assim como no método Hartree-Fock, a aproximação de Born-Oppenheimer é usada e gera um potencial estático externo  $V$  pelo qual os elétrons estão se movendo produzindo um hamiltoniano similar ao tratado em 2.8. A função de onda também será estacionária, ou seja, descrita apenas por um determinante de Slater satisfazendo a equação de Schrödinger independente do tempo 1.3. O termo problema associado a repulsão eletrônica (equação 2.7) ainda continua presente e para contornar isso a DFT utiliza a variável densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  que normalizada para  $\Psi$  é dada por:

$$n(\vec{r}) = \langle \Psi | \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Psi \rangle = N \int d^3r_2 \dots \int d^3r_N |\Psi(\vec{r}, r_2, \dots, r_N)|^2 \quad (3.1)$$

então a partir da equação 3.1 é possível calcular a densidade eletrônica do sistema, porém, a relação é reversível sendo possível partir de um estado fundamental de densidade  $n_0(\vec{r})$ , calcular a função de onda em estado fundamental correspondente  $\Psi_0(r_1, \dots, r_N)$ , e, portanto,  $\Psi$  é um funcional único de  $n_0$ . Hohenberg e Kohn fizeram uma generalização sobre esse resultado através dos teoremas (71):

1. Dois hamiltonianos distintos, em estados fundamentais não degenerados, não poderão fornecer densidade eletrônica igual, portanto é possível definir a energia do estado

fundamental como sendo um funcional da densidade eletrônica  $E_0 = E_0[n]$ ;

2. Partindo do princípio variacional de funções de onda para densidades eletrônicas,  $E_0[n]$  será a energia mínima quando  $n(\vec{r})$  for a densidade do estado fundamental real do sistema, dentre todas as densidades eletrônicas acessíveis.

Com isso deixa de ser necessário determinar a função de onda exata de muitos elétrons e passa a ser um problema de minimizar o funcional de energia  $E[n]$ , que é baseado apenas na densidade eletrônica. O novo problema que surge agora é que não é possível determinar o valor exato deste funcional  $E[n]$ , então para criar uma boa aproximação esse funcional, ele é dividido em termos de energia cinética, potencial eletrostático de atração, energia potencial eletrostática de repulsão, energia de troca e correlação  $E_{xc}$ . Determinar esse funcional de troca-correlação é um dos desafios na abordagem DFT (72) mas pode ser obtido a partir dos chamados orbitais de Kohn-Sham (KS) derivados da hipótese de Kohn-Sham (73).

A hipótese de Kohn-Sham é baseada na proposição de um sistema contendo  $N$  elétrons capazes de interagir entre si, sob ação de um potencial externo. Para esse sistema existirá um sistema teórico correspondente, com  $N$  elétrons, desta vez, incapazes de interagir entre si. Mesmo sem interações elétron-elétron esse sistema teórico deve produzir a mesma densidade eletrônica do sistema real, porém o potencial externo será diferente do potencial real. Para esse sistema teremos o potencial efetivo  $\mathbf{V}_{\text{ef}}(\vec{r})$  que deverá compensar o valor da interação elétron-elétron presente no sistema real. A energia cinética do sistema teórico descrita como um funcional da densidade eletrônica será dada por  $\mathbf{T}_{\text{ef}}[\mathbf{n}]$  e a correção aplicada para a interação multieletrônica  $\mathbf{T}_{\text{c}}[\mathbf{n}]$ , que na maior parte dos casos poderá ser desprezada com perdas mínimas de acurácia (74). O termo referente ao funcional de Coulomb será descrito, de forma similar, pelo termo de Hartree  $\mathbf{E}_{\text{H}}[\mathbf{n}]$  e novamente para corrigir a interação intereletrônica será adicionado o termo  $\Delta\mathbf{U}[\mathbf{n}]$  (70). Os termos referentes às correções desconhecidas,  $\mathbf{T}_{\text{c}}[\mathbf{n}]$  e  $\Delta\mathbf{U}[\mathbf{n}]$  serão agrupados em um único termo representando o funcional de troca-correlação eletrônica,  $\mathbf{E}_{\text{XC}}[\mathbf{n}]$ .

O funcional de troca-correlação,  $\mathbf{E}_{\text{XC}}[\mathbf{n}]$ , deverá abranger efeitos como o de repulsão entre elétrons de mesmo spin, ou repulsão de Pauli, assim como efeitos de correlação eletrônica, isto é, a propensão de elétrons com spin diferentes se evitarem (70). Esse funcional tem a seguinte expressão:

$$E_{XC}[n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^h(n(\vec{r})) d^3r \quad (3.2)$$

onde  $\varepsilon_{XC}(n(\vec{r}))$  é a energia de troca-correlação por elétron. O funcional de energia

proposto por Kohn-Sham é apresentado na forma:

$$E[n] = T_{ef}[n] + E_H[n] + E_{XC}[n] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) \quad (3.3)$$

O último termo apresentado na expressão do funcional de energia 3.3, representa a parte de interação entre elétrons e núcleos, também representado como  $\mathbf{E}_{ne}[\mathbf{n}]$ . Como termo  $\mathbf{T}_{ef}[\mathbf{n}]$  tem que ser análogo ao sistema real, ele deve conter orbitais  $\psi_i$  que fornecem a mesma densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  que o sistema com elétrons interagentes considerando a relação a seguir:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.4)$$

A próxima etapa é minimizar o funcional de energia 3.3 respeitando a imposição de que o número total de partículas será sempre constante

$$N = \int n(\vec{r})d^3r \quad (3.5)$$

temos

$$\begin{aligned} \delta \left\{ E[n] - \mu \left| \int n(\vec{r})d^3r - N \right| \right\} &= 0 \\ \frac{\delta E}{\delta n} - \mu &= \frac{\delta T_{ef}}{\delta n} + \frac{\delta E_H}{\delta n} + \frac{\delta E_{ne}}{\delta n} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n} - \mu = 0 \\ \frac{\delta T_{ef}}{\delta n} + V_H(\vec{r}) + V_{ne}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) - \mu &= 0 \end{aligned} \quad (3.6)$$

onde o potencial de Hartree é

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (3.7)$$

e o potencial de troca-correlação dado por

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n} \quad (3.8)$$

O potencial efetivo  $\mathbf{V}_{ef}(\vec{\mathbf{r}})$  ao qual os elétrons do sistema teórico estarão sujeitos é definido pela soma dos três potenciais em 3.6

$$V_{ef}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{ne}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (3.9)$$

Com isso podemos descrever a equação de Schrödinger que fornecerá os orbitais  $\psi_i$  que reproduzem a densidade 3.4.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ef}\right)\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (3.10)$$

De maneira similar à equação de Hartree-Fock, as equações de Kohn-Sham 3.4 e 3.10 também devem ser resolvidas de forma auto-consistente, pois  $\mathbf{V}_{ef}(\vec{r})$  depende diretamente da densidade eletrônica  $\mathbf{n}(\vec{r})$ , que será obtida através dos orbitais de Kohn-Sham  $\psi_i$ . O processo de resolução se inicia com um potencial efetivo ou densidade inicial, usa-se 3.10 para calcular as novas funções de onda, que serão usadas para calcular uma nova densidade usando 3.4. O processo se repete de forma iterativa até que a diferença entre a densidade inicial e final seja igual ou inferior a um limite estipulado previamente. É importante notar que os autovalores de energia  $\varepsilon_i$  obtidos em 3.10 não são valores referentes ao sistema real, mas sim, ao sistema teórico introduzido para reproduzir a densidade eletrônica do sistema real, o que não impõe que suas funções de onda e autovalores sejam iguais. Para a implementação computacional do método DFT, o procedimento é similar ao método Hartree-Fock, sendo que na DFT os orbitais expandidos em função das bases são os orbitais de Kohn-Sham usando a equação 2.14, assim as equações abordadas nesta seção podem ser expressas na forma matricial e resolvidas, dentro do contexto de álgebra linear, por técnicas de diagonalização tradicionais (70).

Mesmo depois de todas as melhorias no DFT ainda há dificuldades em usar esta metodologia para descrever sistemas onde há forte caráter de interação intermolecular, transferências de carga e estados de transição. Para tentar resolver esse problema, vários métodos são propostos para melhorar a DFT, seja fazendo alterações nos funcionais (75), ou incluindo termos aditivos (76, 77). A princípio as equações de Kohn-Sham teriam resultado exato, porém o funcional  $\mathbf{E}_{XC}[\mathbf{n}]$  é desconhecido, o que torna essas equações aproximadas. Em suma a exatidão do método DFT depende diretamente da precisão em que o termo  $\mathbf{E}_{XC}[\mathbf{n}]$  é descrito e apesar da forma exata ser desconhecida, muito se progrediu, ao longo dos anos, usando cada vez melhores aproximações para este funcional.

Essas aproximações para o funcional de troca-correlação podem ser local ou não-local, sendo a primeira, a mais simples ditando que há uma relação linear entre o funcional e a densidade eletrônica seguindo o formato da expressão 3.2. Este tipo de aproximação é denominado *Local Density Approximation* (LDA) onde a energia de troca-correlação por elétron,  $\varepsilon_{XC}^h$ , de um gás homogêneo com densidade eletrônica  $n(\vec{r})$  será igual à do sistema a ser estudado. Como esta é uma aproximação muito simplística, é de se esperar que ela seja melhor utilizada para descrever sistemas homogêneos, particularmente metálicos, pois estes apresentam uma densidade aproximadamente uniforme. A aproximação LDA falha muito quando o sistema é não homogêneo, por isso outra aproximação foi desenvolvida intitulada *Generalized Gradient Approximation* (GGA) em que o funcional  $\mathbf{E}_{XC}^{GGA}[\mathbf{n}]$  é

expresso em termos densidade eletrônica e de seu gradiente.

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d^3r \quad (3.11)$$

Para os funcionais GGA existem diferentes parametrizações para  $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$  e isso origina funcionais diferentes dentre os funcionais GGA um dos mais conhecidos desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof, PBE (78). Além destas aproximações existem outras como: funcionais meta-GGA que utilizam a derivada de segunda ordem da densidade  $\nabla^2 n(\vec{r})$ ; graus de liberdade adicionais e/ou densidade da energia cinética e funcionais híbridos que utilizam o termo de troca exato extraído do método Hartree-Fock com funcionais de troca-correlação GGA, tal como o caso do funcional B3LYP.

## 4 O algoritmo genético

Algoritmo genético (GA) é um modelo computacional, inspirado em processos biológicos, com modelo originário nas raízes da ciência evolucionária. Geralmente os GA's representam um procedimento de busca e otimização em um determinado espaço, porém diferente das técnicas tradicionais ele não avalia e melhora apenas uma solução e sim um conjunto de soluções, ou hipóteses, chamado população. O GA produzirá uma hipótese descendente desta população usando mecanismos de mutação e recombinação das melhores hipóteses disponíveis na população, logo, a cada iteração a população atual será substituída pelos descendentes das soluções mais adequadas.

Matematicamente, os GA's são otimizadores de funções que codificam potenciais soluções em um formato que pode ser alterado sem perder informações essenciais de cada solução. As propriedades interessantes advindas do uso de GA's são algoritmos extremamente robustos com relação ao conjunto de dados de entrada, eficientes em sua execução e são de fácil programabilidade (79). As principais características que diferem um GA de um método de otimização clássico são

- Possibilidade de manipulação direta do código de otimização
- O resultado é uma população de solução e não uma solução única
- A busca é feita via amostragem, ou as vezes chamada, busca cega
- O algoritmo usa operadores estocásticos e não regras determinísticas

A propriedade mais importante dos algoritmos genéticos é sua robustez, isto porque, de certa forma, o GA simula o "algoritmo" presente na natureza que seleciona os indivíduos mais bem adaptados. Isso significa que é possível encontrar uma ou mais soluções mesmo que o conjunto de dados não facilite a obtenção destas soluções. Os GA's são geralmente utilizados quando se trabalha com funções não deriváveis ou funções com múltiplos mínimos locais. Apesar de todas as vantagens mencionadas até agora, a grande desvantagem do GA é que muitas vezes ele deve ser cuidadosamente desenvolvido para tratar um tipo de problema, onde uma escolha de operadores genéticos desfavorável pode causar problemas nos resultados e, por isso, é importante entender muito bem o problema a qual deseja-se aplicar o GA (80).

O apresentação do algoritmo genético canônico é feita no formato de conjunto numérico binário e emprega técnicas simples de processamento de informação como, por exemplo, cópia, inserção, substituição de partes numéricas e geração aleatória de números.

Geralmente a população inicial é gerada aleatoriamente. Cada indivíduo da população é avaliado por uma função custo, que servirá como parâmetro para ranquear a população. Esse ranqueamento além de definir as melhores hipóteses da população também serve para aumentar a chance de reprodução dessas hipóteses.

A definição canônica da função custo para um GA é dado por  $f_i/\bar{f}$ , onde  $f_i$  é o valor custo associado a cada indivíduo  $i$  e  $\bar{f}$  é o valor custo médio considerando todos os indivíduos da população

$$\bar{f} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f_i \quad (4.1)$$

Após avaliar o custo de cada indivíduo, a população será submetida a operadores genéticos para gerar uma nova população. Os operadores mais comuns são (81):

- Seleção:

O operador seleção será usado para propagar os melhores indivíduos da população atual para uma população intermediária, através da seleção é possível garantir que apenas os indivíduos melhor adaptados sejam capazes de reproduzir. Matematicamente significa que este operador pode ser um meio de avaliar a convergência do algoritmo.

- Cruzamento/Crossover:

O cruzamento ou crossover descreve a troca de fragmentos entre dois indivíduos para formar duas novas hipóteses a serem inseridas na próxima população. Este é um dos operadores fundamentais e é um dos meios de garantir a convergência do GA.

- Mutação:

A mutação é um operador não crítico para a operação do GA. A mutação é responsável por criar novos fragmentos ou modificar fragmentos de indivíduos e ocorrem de forma e frequência aleatória com uma probabilidade de ocorrência, geralmente, muito pequena. As mutações previnem uma convergência precipitada e pode ser vista como um meio de auxiliar a convergência da população para um mínimo global e não local, visto que, múltiplas operações de cruzamento criam uma população cada vez mais homogênea e a mutação contribui para que novas combinações sejam feitas na expectativa de que soluções melhores sejam criadas.

Muitos outros operadores foram propostos na literatura (79) e como explicado anteriormente deve ser escolhidos com cuidado considerando as particularidades do tipo de função a ser otimizada.

Parte II

Metodologia

## 5 O Algoritmo Genético Quântico

Muitas vezes, quando trabalhamos com clusters ou moléculas, é interessante determinar qual será sua estrutura e energia no estado fundamental, uma tarefa muitas vezes árdua pois, mesmo para pequenos clusters a superfície de energia potencial (PES) pode ter muitas dimensões e múltiplos mínimos locais com energia próxima ao mínimo global. É comum os métodos de minimização tradicionais apresentarem dificuldades em atuar nesses sistemas e ficarem presos nesses mínimos locais fazendo-se necessária uma abordagem diferente. GA's aplicados a clusters tem apresentado bastante sucesso na literatura (82–84) aumentando as chances de se obter o mínimo global do sistema.

O algoritmo genético empregado neste trabalho apresenta é uma versão melhorada do GA canônico, onde além dos operadores seleção, crossover e mutação (81), são adicionados os operadores Predador, Imigração e *Highlander* com integração direta ao pacote quântico GAMESS-US (56), conveniente nomeado QGA. A população inicial, assim como no método canônico, será gerada de forma aleatória e o tamanho desta população é pré-estabelecido pelo usuário. Átomos serão gerados aleatoriamente no espaço respeitando imposições de comprimento de ligação mínimos e máximos até que todos os átomos do clusters tenham sido gerados. Os clusters serão ranqueados com base em sua energia calculada por método *ab initio* usando a teoria do funcional de densidade no pacote GAMESS-US (56) deixando que estas estruturas relaxem para o mínimo mais próximo utilizando o algoritmo minimizador Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) (85–88) implementado no GAMESS-US. Para calcular a energia para cada estrutura durante todas as iterações do GA, em um tempo computacionalmente viável, o funcional utilizado foi o B3LYP (89,90) com o conjunto de funções de base 6-31G. Como estes indivíduos foram gerados de modo aleatório, a chance desses indivíduos estarem próximos do mínimo global é muito pequena. Portanto para aumentar a viabilidade do método e reduzir o tempo demandado para o cálculo, a tolerância de convergência do gradiente de energia calculado no GAMESS-US é mais alto nas primeiras iterações, aceitando mínimos estruturais com o gradiente máximo sendo igual ou menor a 0,5 Eh muito mais relaxados que o padrão do GAMESS-US  $10^{-5}$  Eh. Para casos em que não houve convergência dentro do processo de otimização do GAMESS-US, sua energia será definida como nula e esses indivíduos assumirão as últimas posições do *ranking*.

Após o ranqueamento o operador Predador será responsável por eliminar a fração de 50% da população menos adaptada, ou seja, fração com maior energia potencial. O tamanho da população deve se manter constante ao longo de todo processo de minimização, portanto para preencher as lacunas criadas pelo predador o operador Imigração irá gerar novos indivíduos aleatórios, promover o relaxamento destas estruturas no GAMESS-

US e inseri-las na população. Como o nome indica este operador simula a imigração de diferentes indivíduos a este *habit* que assim como os indivíduos já presentes será sujeito ao procedimento evolucionário. O operador Imigração tem o objetivo de manter a população sempre com uma diversidade imparcial. A Imigração preencherá 5% dos indivíduos eliminados pela atuação do Predador e caso estes 5% não seja um número inteiro, arredonda-se para o inteiro mais próximo respeitando a restrição de que pelo menos um indivíduo deve ser adicionado pelo operador Imigração.

O próximo operador a entrar em ação é o operador Mutação e ele atuará sobre todos os indivíduos que não foram eliminados pelo Predador. A Mutação tem uma probabilidade de atuar em cada indivíduo e age realizando deslocamentos aleatórios nas coordenadas dos átomos. Quando a Mutação atua em um indivíduo ela cria uma cópia deste indivíduo, mantendo o indivíduo original e faz os deslocamentos necessários finalizando a operação com o relaxamento para o mínimo local realizado pelo GAMESS-US. O operador Mutação é responsável pela geração de 20% dos indivíduos que foram abatidos pelo Predador de maneira análoga ao descrito para o operador Imigração.

Os últimos membros a serem reintegrados a população são os descendentes gerados pelo operador Cruzamento. O método de atuação do operador Cruzamento no QGA é usando uma esfera corte e junção ao invés de um plano, como no GA canônico (91). Neste método, uma esfera oca é gerada sobre o cluster dividindo-o em duas partes, uma limitada pelo contorno da esfera e a outra na parte externa. Se a esfera dos progenitores conter o mesmo número de átomos, as esferas são trocadas e dois novos descendentes são formados (91). Caso não seja possível utilizar o método da esfera o cruzamento é feito fazendo a separação pela média aritmética das coordenadas dos progenitores. Independente de como os descendentes são formados, eles serão submetidos à otimização local no pacote GAMESS-US e reintegrados a população final. O operador Cruzamento atua até que a população tenha o mesmo número de indivíduos estabelecido no início.

Após aplicações de todos os operadores descritos, a população estará completa novamente, então é necessário fazer um novo ranqueamento e o novo indivíduo melhor adaptado, ou seja, o cluster de menor energia potencial será avaliado pelo operador *Highlander*. A função deste operador é saber quantas vezes consecutivas o mesmo cluster foi ranqueado como sendo o de menor energia. Este operador será utilizado para ditar se houve ou não convergência do QGA. Se for determinado pelo *Highlander* que um cluster permaneceu por  $N$  gerações, definido pelo usuário, como primeiro no ranqueamento, o algoritmo assumirá convergência para este indivíduo dado como resultado junto a sua população. Se isso não acontecer o outro mecanismo de parada é definido pelo número máximo de gerações permitidas  $N_{\text{máx}}$ . Enquanto  $N_{\text{máx}}$  não for atingido e não houver convergência assinalada pelo *Highlander* o procedimento se recomeçará a partir da ação do operador Predador.

É esperado que nas primeiras gerações do procedimento evolucionários os indivíduos disponibilizaram de poucas iterações e estejam muito longe de serem estruturas razoáveis, por isso, assim como descrito para o primeiro ciclo o critério de convergência para o gradiente de energia calculado no pacote GAMESS-US é alto. A medida que o QGA produz novas gerações essa tolerância de convergência da otimização feita no GAMESS-US vai se tornando cada vez menos, até o valor de 0,0005 Eh como valor máximo aceitável para o maior valor obtido ao calcular o gradiente de energia e só assim a estrutura pode ser considerada um mínimo. O modelo QGA descrito foi empregado com sucesso no estudo de clusters de sódio e potássio com 4 a 9 átomos com nível de teoria MP2 (92)

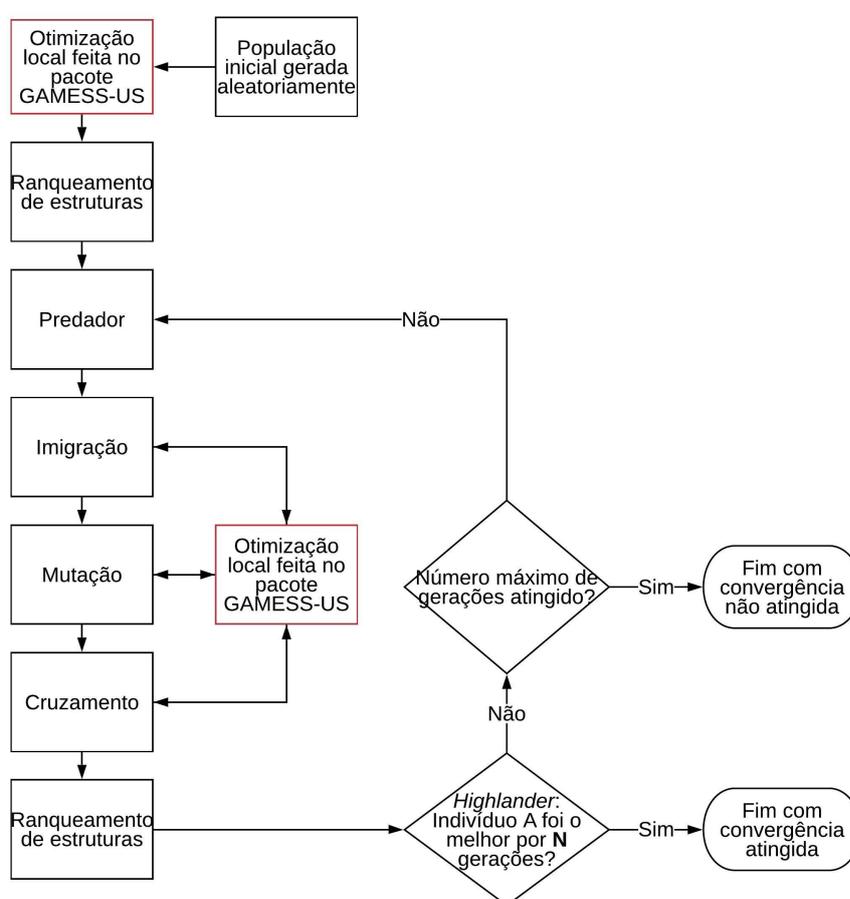


Figura 2 – Fluxograma de funcionamento do GA utilizado neste trabalho acoplado à otimização e avaliação de energia por metodologia quântica através do pacote externo GAMESS-US marcado em caixas vermelhas.

A figura 2 descreve, de forma resumida o GA utilizado para determinar as estruturas de mínimo para os clusters de titânio. Como o cálculo de energia é feito no pacote GAMESS-US (56) é possível escolher algumas variáveis do processo de otimização, tais como: multiplicidade, restrição de simetria, parâmetros de convergência, tipo de função de onda entre outros. Devido ao grande número de estruturas a serem avaliadas por método DFT, para tornar possível em um espaço de tempo limitado, todos os cálculos foram feitos

limitado o número de iterações de otimização do GAMESS-US a 20, assumindo que o cluster será singlete com função de onda restrita para o SCF das equações de Kohn-Sham (RKS) sem qualquer restrição de simetria.

## 6 Cálculo de estrutura eletrônica

Embora os cálculos feitos durante o procedimento do GA foram feitos utilizando o pacote GAMESS-US (56), os cálculos foram posteriormente refinados usando o pacote ORCA (57, 58). O Orca apresentou um melhor desempenho e facilidade para tratar problemas de convergência em sistemas de camada aberta e por este motivo foi escolhido como pacote para fazer o refinamento. O QGA está preparado para trabalhar apenas com o pacote GAMESS e até o momento em que este trabalho foi escrito não pôde ser acoplado ao Orca. Utilizando o conjunto de estruturas fornecido pelo GA, as melhores foram selecionadas para re-otimização utilizando o funcional de troca-correlação B3LYP (89, 90) e o conjunto de funções de base DEF2-TZVP (93) em que a escolha do funcional e da base foi feita com base nos dados experimentais para o dímero de titânio (20).

As otimizações de estrutura foram feitas nas multiplicidades 1,3,5 e 7 para determinar a multiplicidade no estado fundamental dos clusters  $Ti_3$  a  $Ti_{10}$ . Para sistemas de camada fechada foram utilizadas as funções onda do tipo (RKS). Para sistemas com multiplicidade diferente da unidade foram utilizadas funções de onda restritas para camada aberta (ROKS) com a finalidade de evitar contaminação de *spin*.

Após a otimização e identificação dos possíveis mínimos globais para clusters de titânio foi feito um encapsulamento dos clusters  $Ti_3$  e  $Ti_4$  em nanotubos de carbono *armchair* (5,5) com as extremidades saturadas com hidrogênios. Todos os cálculos foram realizados em fase gás através do pacote computacional Gaussian 09 (59) empregando a metodologia DFT com o funcional B3LYP usando o conjunto de base DEF2-TZVP para os átomos de titânio e o conjunto de base 6-31G (94) para os átomos de C e H do nanotubo de carbono (NTC).

Inicialmente, as geometrias do NTC *armchair* (5,5) (comprimento e diâmetro, 15 Å e 7 Å, respectivamente) e dos clusters de titânio  $Ti_3$  e  $Ti_4$  foram otimizados separadamente. Em seguida, as geometrias otimizadas foram usadas para construir os compostos de inclusão  $Ti_3@NTC$  e  $Ti_4@NTC$ . Nos compostos  $Ti_n@NTC$ , o cluster de  $Ti_n$  foi incluído sob o eixo que passa pelo centro de massa do nanotubo, de forma que o  $Ti_n$  estivesse localizado no meio do tubo, como mostra o esquema da Figura 3. A partir das geometrias otimizadas dos monômeros livres e dos compostos de inclusão, foram realizados os cálculos das frequências harmônicas vibracionais para a obtenção dos espectros teóricos Raman e dos parâmetros termodinâmicos. A análise dos orbitais moleculares de fronteira foi realizada com o objetivo de mapear as possíveis regiões de maior reatividade dos compostos de inclusão  $Ti_n@NTC$  estudados.

As diferenças de energia ( $\Delta E_F$ ) para a de formação dos compostos  $Ti_n@NTC$  foram

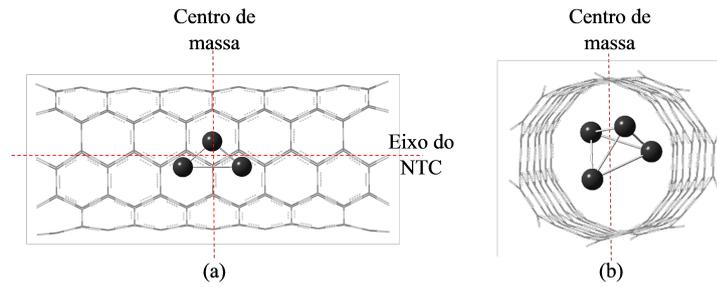


Figura 3 – Orientação inicial dos clusters de titânio em relação a superfície interna do nanotubo de carbono para a construção dos modelos dos compostos de inclusão  $Ti_3@NTC$  (a) e  $Ti_4@NTC$  (b).

calculadas a partir da Equação 6.1

$$\Delta E_F = E_{Ti_n@NTC} - (E_{Ti_n} + E_{NTC}) \quad (6.1)$$

onde  $E_{Ti_n@NTC}$  é a energia total dos compostos de inclusão,  $E_{Ti_n}$  e  $E_{NTC}$ , são as energias totais dos monômeros livres.

A entalpia de formação ( $\Delta H_F$ ) e a energia livre de Gibbs de formação ( $\Delta G_F$ ) foram calculadas para a temperatura de 25 °C (298,15K) usando as equações padrões de termodinâmica estatística padrões, Equações 6.2 e 6.3 respectivamente, onde  $\Delta H_T$  e  $T\Delta S$  as correções térmicas para as contribuições entálpicas e entrópicas obtidas a partir dos cálculos das frequências vibracionais dos monômeros livres, bem como dos compostos  $Ti_n@NTC$ .

$$\Delta H_F = \Delta E_F + \Delta H_T \quad (6.2)$$

$$\Delta G_F = \Delta H_F - T\Delta S \quad (6.3)$$

## Parte III

### Resultados e discussão

## 7 Tratamento inicial do QGA

Para dar início ao mecanismo de estruturas de mínimo para os clusters de titânio usando o QGA é necessário definir o funcional de troca-correlação e o conjunto de funções de base. Esta escolha foi feita com base na tabela 1.

Tabela 1 – Distância de ligação ( $\text{\AA}$ ) e frequência vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ ) para  $\text{Ti}_2$  em estado tripleto.

		$R_e$	$\omega_e$
B3LYP	LANL2DZ	1,914	519,79
	DEF2-SVP	1,926	473,29
	DEF2-TZVP	1,951	427,24
	6-31G	1,962	442,18
RPBE	LANL2DZ	1,956	459,75
	DEF2-SVP	1,959	420,83
	DEF2-TZVP	1,918	444,06
BPBE	LANL2DZ	1,936	465,76
$\omega$ B97X-D	LANL2DZ	1,861	530,15
	DEF2-SVP	1,904	499,20
	DEF2-TZVP	1,921	493,19
Experimental		1,943	409 <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Doverstal et al. (95)

Os valores de comprimento de ligação e frequência vibracional (tabela 1) calculados para o dímero de titânio com os funcionais B3LYP e BPBE com base LANL2DZ, são semelhantes aos obtidos por Jiang *et al.* (21), e são utilizados como referência em outros trabalhos (23,96). Do conjunto de funcionais e bases testados o funcional B3LYP juntamente com o conjunto de funções de base DEF2-TZVP proporcionou resultados teóricos que se aproximam bem (erro relativo da ordem de 0.4% ( $R_e$ ) e de 4% ( $\omega_e$ )) dos resultados experimentais obtidos por Doverstal *et al.* para dímeros de titânio. Embora seja ideal utilizar este conjunto no QGA, a base do tipo *triple zeta* com funções de polarização elevaria muito o custo computacional tornando o uso do QGA inviável para os maiores clusters propostos. Estamos interessados, por enquanto, apenas em criar uma condição inicial, um conjunto de estruturas de mínimo em potencial, por este motivo, apenas para o tratamento no QGA a base DEF2-TZVP não é viável e foi substituída pela 6-31G, que não tem um resultado muito bom (erro relativo da ordem de 1% ( $R_e$ ) e de 7,5% ( $\omega_e$ )) mas é um conjunto de funções de base pequeno, com uma demanda computacional reduzida, comparada a base DEF2-TZVP.

O fato de escolher um método mais impreciso não tira o mérito da metodologia proposta uma vez que o algoritmo otimizador é estocástico e não será usado um potencial

empírico que é, em muitos casos, tendencioso principalmente para estruturas muito simétricas. A determinação dessa condição inicial para os clusters será feita utilizando o funcional B3LYP em conjunto com a base 6-31G, que embora de forma alguma seja uma boa base para tratar sistemas contendo metais de transição, é uma base pequena que torna possível o uso do QGA para todos os casos propostos.

Para clusters muito pequenos não se espera um número muito grande de isômeros mas a tendência é este número aumentar juntamente com o tamanho do cluster, então é esperado que o QGA encontre cada vez mais estruturas para  $Ti_n$  à medida que  $n$  aumenta.

Após terminar o processo iterativo evolucionário, o QGA foi capaz de identificar duas possíveis estruturas para o  $Ti_3$ , apresentadas na figura 4. Surpreendentemente, a estrutura linear para o  $Ti_3$  não foi listada na população final e a estrutura angular apresenta menor energia que a triangular. A estrutura linear de três átomos de titânio é um mínimo local quando o cálculo é feito a parte, porém é uma estrutura de energia muito mais alta e mesmo que o QGA encontrasse esta estrutura ela seria eliminada ao longo das gerações por não ser uma boa estrutura do ponto de vista energético. O QGA foi executado três vezes com a semente utilizada para geração de números aleatórios diferentes, porém o resultado foi o mesmo com uma média de 86 gerações até que o QGA assinalasse convergência por *Highlander* encontrado. O *Highlander*, para todos os casos, é definido pela estrutura que sobreviveu 20 gerações em primeiro lugar no ranqueamento de energia. Neste ponto ainda não tem muito sentido discutir distorções nas estruturas uma vez que o conjunto de funções de base 6-31G não é adequado para descrever todos os efeitos que podem estar presentes no sistema.

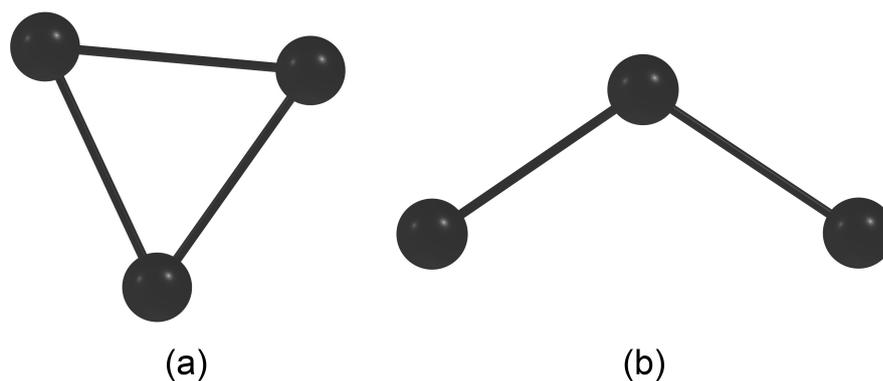
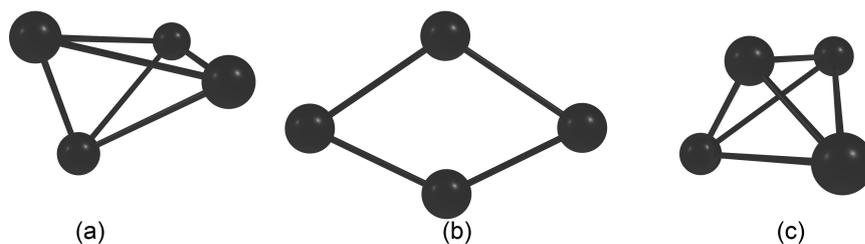


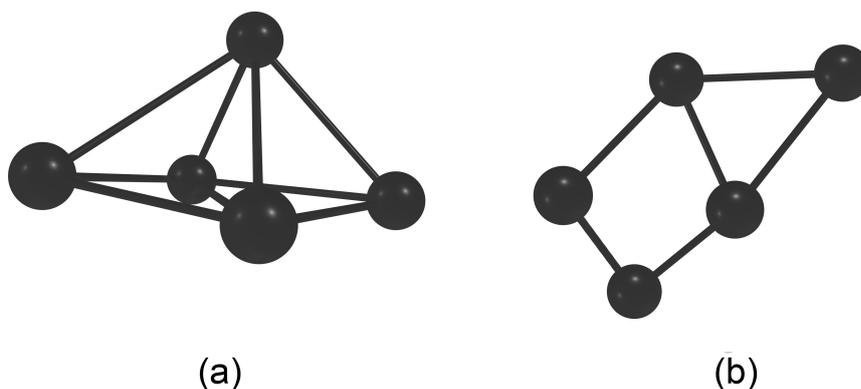
Figura 4 – Estruturas de  $Ti_3$  encontradas pelo QGA.

Os cálculos para o sistema  $Ti_4$  também foram executados em triplicata de forma que as estruturas, dispostas na figura 5, (a) e (b), foram encontradas na primeira execução e (c) na segunda. Na terceira execução foram encontradas apenas estruturas repetidas.

As estruturas para  $Ti_4$ , (a), (b) e (c) estão em ordem decrescente de energia, com a de menor energia assumindo estrutura planar e a de maior energia um arranjo tetraédrico

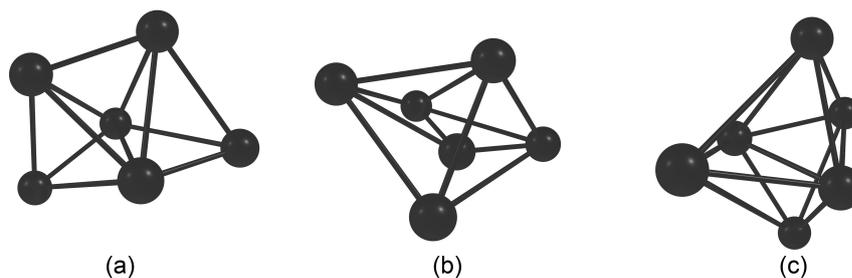
Figura 5 – Estruturas de  $Ti_4$  encontradas pelo QGA.

bem regular. A convergência para o  $Ti_4$  no QGA foi boa, com uma média de 56 gerações necessária para que o QGA identificasse uma estrutura *Highlander*. O  $Ti_5$  novamente não apresentou problemas, tendo em suas três execuções, encontrando em todas elas, as duas estruturas da figura 6 com uma média de 90 gerações para a finalização do algoritmo pelo operador *Highlander*.

Figura 6 – Estruturas de  $Ti_5$  encontradas pelo QGA.

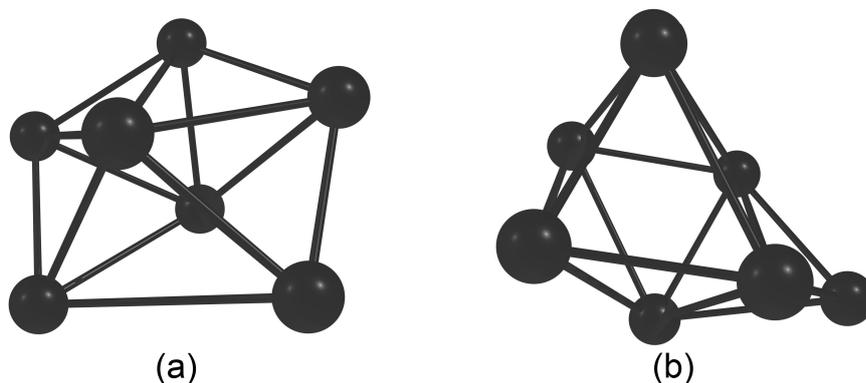
O arranjo de menor energia para os átomos do  $Ti_5$  está na forma de uma pirâmide de base quadrada ( Figura 6 (a)) e a população final obtida pelo QGA está repleta de estruturas muito similares, com leves distorções e energia superior. A formação (b), planar, foi encontrada bem abaixo no *ranking* de energia. Ter a população final composta por várias estruturas similares começa a se tornar um problema pois como a energia delas é muito similar, elas podem acabar ocultando arranjos, que a princípio, com a base 6-31G não são mínimos profundos, mas ao passar por um refinamento na base DEF2-TZVP sejam até mesmo melhores que os clusters de menor energia ranqueados na população final do QGA.

Para o caso do  $Ti_6$ , três conformações diferentes foram encontradas, mas vários problemas foram encontrados, sendo um deles, o fato da população conter um número grande de estruturas similares em forma e energia. Outro problema é que as três execuções do QGA para o  $Ti_6$  resultaram na finalização por número máximo de gerações (400) atingidas e não pela, idealmente, localização positiva do *Highlander*.

Figura 7 – Estruturas de  $Ti_6$  encontradas pelo QGA.

Mesmo sem obter um arranjo de átomos convergido (pelos padrões do QGA) para o  $Ti_6$ , as estruturas (a), (b) e (c) da figura 7, foram escolhidas para posterior refinamento. A estrutura (a) foi escolhida pois está no topo do *ranking* de energia e (b) e (c) foram conformações diferentes encontradas na população final do QGA. As distorções em (b) poderiam levar à uma estrutura de mínimo diferente de (a), e (c) é um octaedro distorcido.

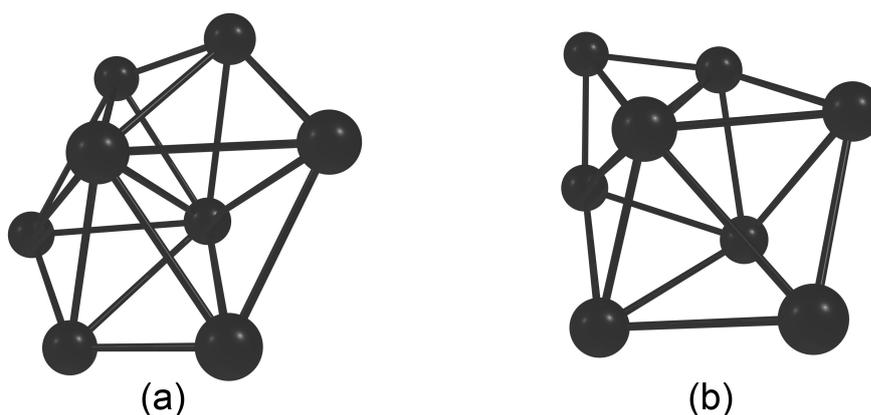
O QGA também não obteve sucesso ao identificar o *Highlander* para clusters de 7 átomos mas com base na lista de indivíduos contidos na população final foi possível identificar duas estruturas diferentes com uma pequena diferença de energia.

Figura 8 – Estruturas de  $Ti_7$  encontradas pelo QGA.

A figura 8 mostra o arranjo (a) no formato de bipirâmide pentagonal, sendo esta a estrutura de menor energia obtida pelo QGA para o  $Ti_7$ . O outro arranjo escolhido (b) é o único da lista de indivíduos da última população do QGA totalmente diferente de (a), entretanto as energias de ligação 2,529 (a) e 2,454 (b) eV são próximas (diferença de 0,075 eV).

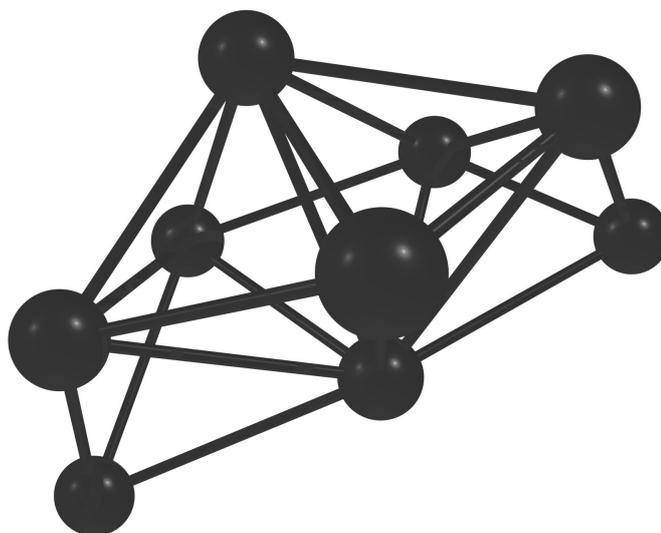
Enquanto houveram problemas para identificação de mínimos para  $Ti_6$  e  $Ti_7$ , o  $Ti_8$  teve uma convergência bem rápida apontando um *Highlander* com uma média de apenas 85 gerações.

Como os clusters  $Ti_8$  já apresentam uma demanda computacional elevada o QGA foi executado apenas em duplicata com sementes diferentes. Isto não deve afetar muito o desempenho geral do QGA uma vez que para os clusters menores os resultados foram quase

Figura 9 – Estruturas de  $Ti_8$  encontradas pelo QGA.

sempre os mesmos entre as diferentes execuções, com exceção do  $Ti_4$ . As duas estruturas diferentes identificadas são uma bipirâmide hexagonal (estrutura (a) da figura 9), com energia 2,674 eV, e uma bipirâmide pentagonal com um átomo associado (estrutura (b) da figura 9), com energia 2,662 eV (diferença de 0,012 eV).

Para o  $Ti_9$  apenas uma estrutura foi encontrada, pois todas as outras ou eram extremamente similares (diferença nas distâncias de ligação e energia menores que 0,01 Å e 0,001 eV, respectivamente), ou eram estruturas fragmentadas/dissociadas. Claramente o QGA encontrou dificuldades para identificar novas estruturas de 9 átomos. Contrário ao esperado, não pareceu ser um problema de convergência uma vez que o operador *Highlander* assinalou convergência com uma média de 130 gerações por execução. Exclusivamente para o caso do  $Ti_9$  o QGA foi executado 4 vezes, com sementes diferentes, na expectativa de encontrar novas estruturas, entretanto não houve sucesso.

Figura 10 – Estruturas de  $Ti_9$  encontradas pelo QGA.

A estrutura proposta para o  $Ti_9$  apresentada na figura 10 mostra que ela poderia ser classificada como uma bipirâmide pentagonal com dois átomos associados a suas faces. Para a otimização da estrutura do  $Ti_{10}$  verificou-se problemas similares de otimização observados para o caso do  $Ti_9$ , com a diferença que para o  $Ti_{10}$  o QGA não conseguiu convergir para uma estrutura, porém gerou um conjunto de várias estruturas semelhantes do qual pode-se extrair uma estrutura de mínimo, apresentada na figura 11.

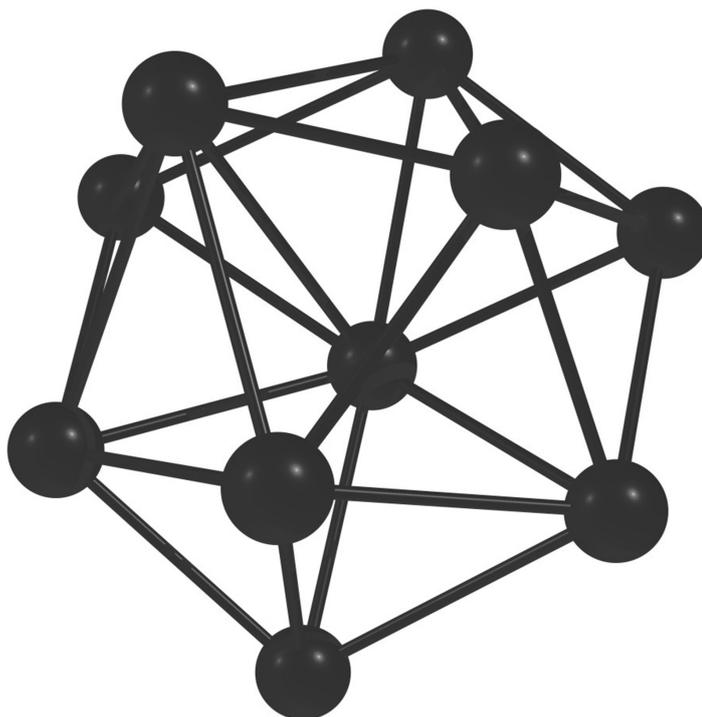


Figura 11 – Estruturas de  $Ti_{10}$  encontradas pelo QGA.

Algumas estruturas reportadas em estudos teóricos anteriores não foram encontradas pelo QGA mas são reportadas na literatura recente (9,23). Para o  $Ti_8$ , a estrutura octaédrica *bicapped* não foi identificada, para o  $Ti_9$ , não foram encontrados o prisma trigonal *tricapped* e o octaedro *bicapped*. Por fim, para o  $Ti_{10}$  as estruturas antiprisma quadrilateral *bicapped* e octaedro *tetracapped*, encontradas anteriormente na literatura (9,23) não foram encontrados pelo QGA. Estas estruturas negligenciadas pelo QGA não são estruturas de menor energia em relação às encontradas de acordo com os resultados de Sun *et al.* (23). Por um lado o QGA aparenta ter encontrado boas estruturas (geometricamente similares a resultados obtidos anteriormente na literatura) candidatas a mínimo global para seus respectivos clusters, em contrapartida ele falhou em sua proposta de varrer a superfície de energia potencial e prover várias estruturas de mínimo em um único processo, principalmente, para os cluster que se esperava obter um número maior de estruturas possíveis,  $Ti_9$  e  $Ti_{10}$ . Dessa forma, considerando o QGA proposta na literatura (92) e usado neste trabalho foi possível obter 16 estruturas que serão utilizadas como ponto de partida para novos cálculos

à nível DFT com um conjunto de funções de base adequados e testados onde investigações mais detalhadas poderão ser feitas bem como a determinação das estruturas quânticas com respectivas energias convergidas em função do conjunto de funções de base usada.

## 8 Cálculos DFT

Cálculos através do QGA produziram 16 possíveis estruturas para  $Ti_n$ , com  $N \leq 10$ , que serão usadas como ponto de partida para serem refinadas, e portanto, através de cálculos de estrutura eletrônica, DFT, serão determinadas as estruturas de mínimo global para todos os clusters gerados. O próximo passo é fazer a reotimização de todas as estruturas, com o mesmo funcional (B3LYP) porém agora com a base DEF2-TZVP, que como discutido anteriormente (ver tabela 1) é capaz de descrever melhor este tipo de sistema. Utilizar uma base do tipo *triple zeta* com polarização é usualmente recomendado (33, 93) para trabalhar sistemas que envolvem metais de transição e este tipo de base foi utilizada em trabalhos recentes (9, 23) para clusters de titânio com bons resultados.

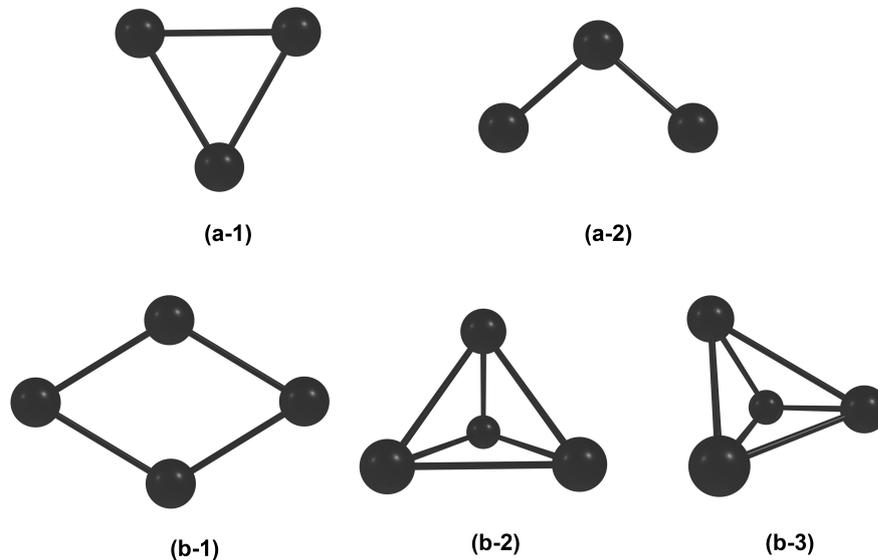


Figura 12 – Estrutura reotimizada de clusters  $Ti_3$  e  $Ti_4$  com  $S = 0 \hbar$ .

De acordo com a figura 12 a estrutura (a-1), extremamente simétrica, é um triângulo equilátero com distâncias de ligação iguais a  $2.326 \text{ \AA}$  e a estrutura (a-2) é um triângulo isósceles com duas ligações de  $1.854 \text{ \AA}$  e uma de  $2.785 \text{ \AA}$ . Os dois isômeros de  $Ti_3$  têm uma diferença grande em suas energia de ligação, baseado nas informações da tabela 2 indicando que a estrutura (a-2) poderia ser o estado fundamental para clusters  $Ti_3$ .

A tabela 2 apresenta o valor da energia de ligação (*binding energy*,  $E_B$ ) para as estruturas da figura 12. Esse conceito de energia de ligação representa o ganho de estabilidade energética pelo fato dos átomos estarem juntos formando um cluster, ao invés de estarem isolados no espaço e é calculado pela seguinte equação

$$E_B(N) = \frac{(E_N - NE_1)}{N} \quad (8.1)$$

onde  $E_N$  é a energia do cluster,  $N$  é o número de átomos do cluster e  $E_1$  é a energia de um átomo isolado no espaço. Para o  $Ti_4$  dos três isômeros iniciais (b-1), (b-2) e (b-3), novamente a estrutura mais simétrica (b-2) apresenta menor estabilidade energética comparada às estruturas (b-1) e (b-3). A estrutura (b-3), um tetraedro distorcido, apresenta maior estabilidade entre os isômeros de  $Ti_4$  porém (b-1), quando calculado suas frequências vibracionais, apresentou um modo imaginário.

Tabela 2 – Comparação entre as energias de ligação para o clusters da figura 12 com  $S = 0 \hbar$ .

Estrutura	Energia de ligação (eV)
$Ti_3$ (a-1)	-0,505
$Ti_3$ (a-2)	-0,565
$Ti_4$ (b-1)	-0,813
$Ti_4$ (b-2)	-0,728
$Ti_4$ (b-3)	-0,843

A tabela 12 mostra uma diferença de energia de 0,060 eV para as estruturas de  $Ti_3$  e 0,115 eV para a estrutura (b-2) e (b-3). Este trabalho é corroborado pela literatura (23) e explicita a tendência dos clusters de titânio em assumir uma forma assimétrica.

Embora a estrutura (b-1) da figura 12, assim como as outras estruturas, ter convergido para um mínimo, o fato de ter apenas uma frequência imaginária indica que esta estrutura pode ser um ponto sela, um ponto na superfície de energia potencial entre dois possíveis mínimos. Após utilizar a técnica de coordenada intrínseca de reação (IRC) foi possível identificar o mínimo real para a estrutura (b-1) figura 13.

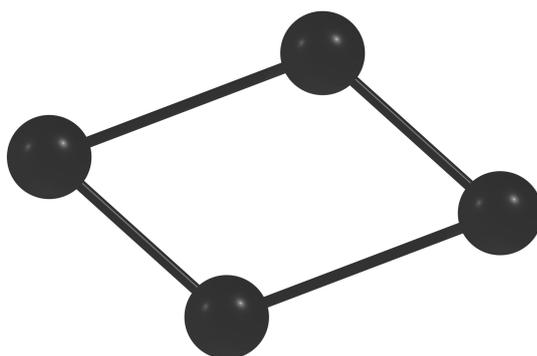


Figura 13 – Estrutura de mínimo para a estrutura  $Ti_4$  (c) com  $S = 0 \hbar$ .

Mesmo com a estrutura de mínimo desvendada para o cluster  $Ti_4$  planar sua energia de ligação, de 0,838 eV ainda é maior que a do tetraedro distorcido. Para os clusters  $Ti_5$  e  $Ti_6$  mostrados na figura 14. Podemos inferir que as estruturas (b-2) e (b-3) migraria para a estrutura (c-1) com a adição de mais um átomo de titânio e (b-1) migraria para (c-2). Levando em consideração que a estrutura mais estável para  $Ti_4$  é (b-3), podemos esperar

que (c-1) será mais favorável que (c-2) e isto é confirmado pelos dados apresentados na tabela 3 referentes as energias de ligação para os clusters  $Ti_5$  e  $Ti_6$ .

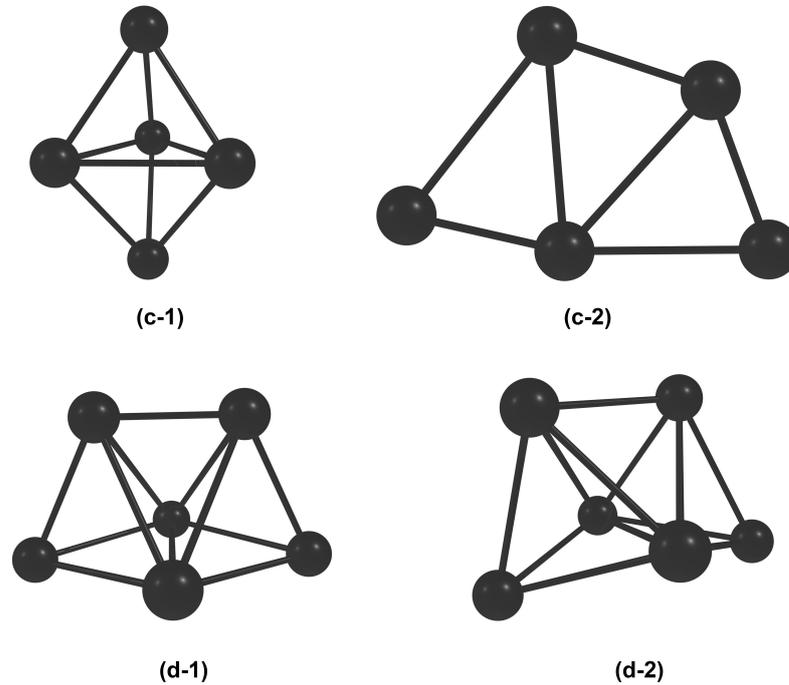


Figura 14 – Estrutura reotimizada de clusters  $Ti_5$  e  $Ti_6$  com  $S = 0 \hbar$ .

Com relação as estruturas dos clusters  $Ti_6$ , a estrutura (d-1) é muito similar a (d-2) sendo esta segunda uma versão distorcida do primeiro, com uma diferença de energia entre as duas estruturas de 0,036 eV. O cálculo de frequências vibracionais mostra duas frequências imaginárias para a estrutura (d-2), e portanto, esta será desconsiderada como estrutura de mínimo para momento de *spin*  $0 \hbar$ .

Observando a estrutura (d-1) podemos inferir que a estrutura (c-1) poderia migrar para (d-1) com a adição de um átomo de titânio e (c-2) dificilmente avançaria para alguma estrutura planar de  $Ti_6$ .

Tabela 3 – Comparação entre as energias de ligação para o clusters da figura 14 com  $S = 0 \hbar$ .

Estrutura	Energia de ligação (eV)
$Ti_5$ (c-1)	-1,246
$Ti_5$ (c-2)	-0,934
$Ti_6$ (d-1)	-1,398
$Ti_6$ (d-2)	-1,362

As estrutura (e-1) encontradas para  $Ti_7$ , de acordo com a figura 15, é uma bipirâmide pentagonal. Tal estrutura é citada em alguns trabalhos (21,23,97) como sendo extremamente estável fazendo com que 7 átomos seja um dos números mágicos para clusters de titânio. É muito fácil notar como a estrutura (d-1) se tornaria (e-1) com a adição de um átomo

de titânio. A estrutura (e-2), por outro lado, é uma bipirâmide quadrada com um átomo lateral. (e-2) deveria ser formado a partir de cluster  $Ti_6$  com a estrutura de bipirâmide quadrada que não foi identificada pelo QGA. Observando a tabela 4 nota-se a grande diferença de energia entre (e-1) e (e-2) devido a grande estabilidade apresentada pela estrutura de bipirâmide pentagonal.

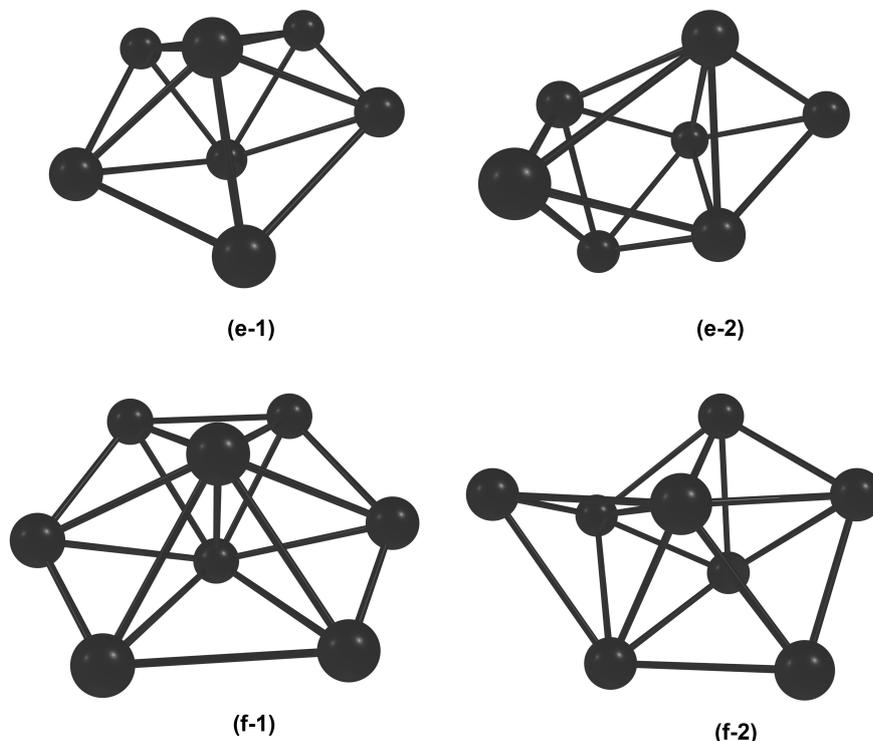


Figura 15 – Estrutura reotimizada de clusters  $Ti_7$  e  $Ti_8$  com  $S = 0 \hbar$ .

Clusters  $Ti_8$  com estrutura (f-1) são energeticamente mais favoráveis que (f-2). O formato de (f-2) é derivado de uma bipirâmide pentagonal com um átomo extra adicionado a uma de suas faces e este arranjo se mostrou menos energeticamente favorável em relação a bipirâmide hexagonal, estrutura (f-1), como mostra a tabela 4.

Tabela 4 – Comparação entre as energias de ligação para o clusters da figura 15 e 16 com  $S = 0 \hbar$ .

Estrutura	Energia de ligação (eV)
$Ti_7$ (e-1)	-1,585
$Ti_7$ (e-2)	-1,476
$Ti_8$ (f-1)	-1,662
$Ti_8$ (f-2)	-1,630
$Ti_9$ (g)	-1,641
$Ti_{10}$ (h)	-1,775

Embora para o  $Ti_8$  a estrutura de bipirâmide hexagonal tenha se mostrado energeticamente mais estável, o  $Ti_9$  parte da estrutura (e-1) como base, que ao adicionar dois novos átomos de titânio gera a estrutura (g) mostrado na figura 16. Nota-se que o valor

da energia de ligação para a estrutura (g) é maior que o da estrutura (f-1) embora ainda não podemos afirmar com total certeza (pois esta estrutura pode ser menos estável no estado singleto, porém ganhar estabilidade em multiplicidade de *spin* superiores), temos um primeiro indício de que o cluster  $Ti_9$  não é um mínimo muito favorável.

A estrutura (h) da figura 16 aparenta ser uma junção entre um cluster  $Ti_7$  planar, não revelado pelo QGA porém reportado Salazar-Villanueva *et al.* (97) como possível e a estrutura (a-1). Embora fosse esperado uma estrutura derivada de uma bipirâmide pentagonal com três átomos conectados à suas faces, a estrutura (h) apresenta uma valor de energia de ligação coerente com o esperado para um cluster de 10 átomos (maior estabilidade energética em relação aos clusters menores).

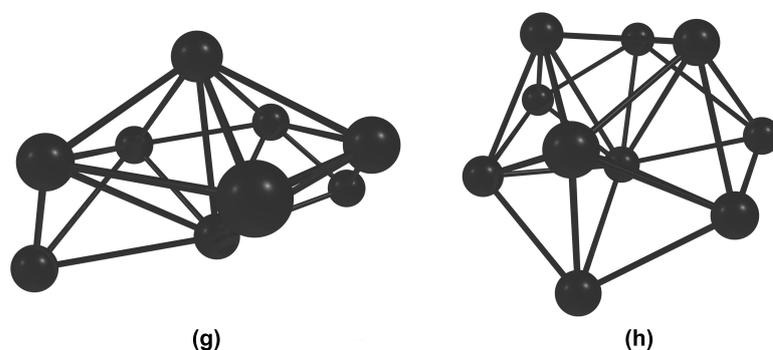


Figura 16 – Estrutura reotimizada de clusters  $Ti_9$  e  $Ti_{10}$  com  $S = 0 \hbar$ .

Os valores de energia de ligação para as melhores estruturas de cada cluster estão apresentado na figura 17 onde pode-se notar claramente que a estrutura (g) para o  $Ti_9$  não é a mais correta uma vez que sua energia de ligação é maior que a do  $Ti_8$ . A energia de ligação deve sempre diminuir à medida que o tamanho do cluster aumenta, portanto, o comportamento do  $Ti_9$  indica que esta estrutura não é um mínimo global.

Relembramos que os resultados da tabela 1 são para dímeros de titânio em estado tripleto, considerado tanto por evidencia experimental (95) como teórico (21,96) como sendo o estado fundamental para dímeros de titânio. Outro ponto importante é que metais de transição têm forte caráter de hibridização *sd* nos elétrons de valência. Isto faz com que clusters com momento de *spin* diferentes de  $0 \hbar$  devam ser considerados. Os orbitais *3d* e *4s* possuem energias muito próximas e podem ser combinados para formar novos orbitais do tipo *sd*. Estes orbitais atômicos podem se combinar para formar novos orbitais moleculares permitindo que clusters de titânio possam ter multiplicidades de *spin* superiores com facilidade.

Os momentos de *spin* considerados foram  $S = 1, 2$  e  $3 \hbar$  para todas as estruturas apresentadas anteriormente incluindo a estrutura (d-2), que foi descartada apenas para  $S = 0 \hbar$ . Para realizar estes cálculos, de camada aberta, a escolha do tipo de função de onda como sendo ROKS é essencial para evitar contaminação de *spin*, o que não acontece com a

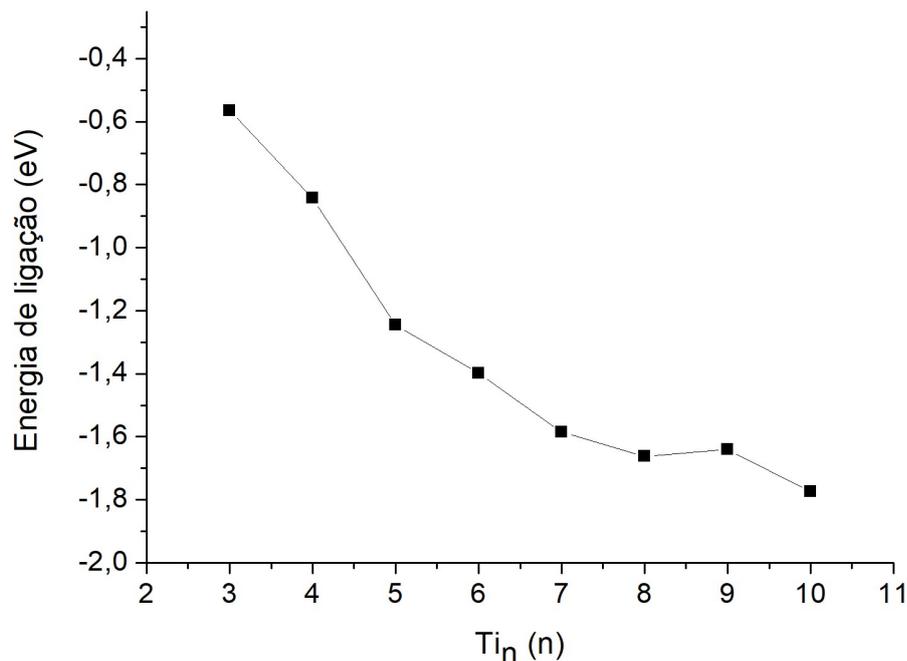


Figura 17 – Energia de ligação em função do crescimento do cluster de titânio com  $S = 0 \hbar$ .

função tradicional UKS. No caso do UKS é criado dois conjuntos independentes de orbitais, um para *spins* do tipo  $\alpha$  e outro para o tipo  $\beta$ . Com isso os elétrons emparelhados não terão a mesma distribuição espacial, portanto, a maior desvantagem é que as funções de onda não serão mais autofunções do operador total de *spin* -  $S^2$ . Assim o estado fundamental pode ficar contaminado com orbitais de estado excitado. Apesar desta desvantagem, este tipo de função de onda é muitas vezes escolhido por ter métodos mais robustos, implementados nos pacotes quânticos que utilizam este tipo de função de onda, em muitos casos desenvolve a convergência do SCF muito mais rapidamente e sem problemas. Em contrapartida ao UKS, funções de onda do tipo ROKS serão autofunções do operador  $S^2$  porque os elétrons emparelhados são forçados a ocupar o mesmo orbital, eliminando completamente a contaminação de *spin*, porém, métodos que trabalham com este tipo de função de onda são menos computacionalmente eficientes e sofrem problemas sistemáticos de convergência do SCF.

A tabela 5 contém as energia de ligação incluindo todas as estruturas apresentadas para multiplicidades de *spin* 1, 3, 5, e 7. Nota-se que muitas vezes estruturas diferentes convergem para um mesmo mínimo com o aumento da multiplicidade, por exemplo as estruturas (a-1) e (a-2), que era um triangulo equilátero e um triangulo isósceles, respectivamente, no estado singleto convergem para uma estrutura muito similar quando  $S = 2 \hbar$  e exatamente na mesma estrutura quando  $S = 3 \hbar$ , que foi a estrutura de mínimo encontrada para o cluster Ti<sub>3</sub>.

A estrutura de mínimo para o Ti<sub>3</sub> é bem diferente das estruturas (a-1) e (a-2),

Tabela 5 – Energia de ligação para todas as estruturas de clusters de titânio para diferentes multiplicidades de *spin*. Valor com \* identificam estruturas que apresentaram duas ou mais frequências vibracionais negativas.

Estrutura de partida	Energia de ligação (eV)			
	$S = 0 \hbar$	$S = 1 \hbar$	$S = 2 \hbar$	$S = 3 \hbar$
(a-1)	-0,505	-0,553*	-0,639	-0,819
(a-2)	-0,565	-0,630	-0,648	-0,819
(b-1)	-0,813	-0,908	-0,850	-1,072
(b-2)	-0,728	-0,917	-1,007	-1,073
(b-3)	-0,843	-0,741	-1,007	-1,073
(c-1)	-1,246	-1,292*	-1,322	-1,277
(c-2)	-0,934	-1,293	-1,322	-1,277
(d-1)	-1,398	-1,401	-1,402	-1,399*
(d-2)	-1,362*	-1,395*	-1,436	-1,493
(e-1)	-1,585	-1,626*	-1,618	-1,657
(e-2)	-1,476	-1,540	-1,546*	-1,550
(f-1)	-1,662	-1,684*	-1,700	-1,681
(f-2)	-1,630	-1,682*	-1,699*	-1,663
(g)	-1,641	-1,666	-1,716	-1,706
(h)	-1,775	-1,785	-1,795	-1,798

continua sendo um triângulo isósceles porém para  $S = 3 \hbar$  ele é alongado, com duas ligações de 2.599 Å e uma de 1.957 Å.  $Ti_4$  também sofreu alterações em sua estrutura onde todas as estruturas, (b-1), (b-2) e (b-3) convergiram para a mesma estrutura para momento de *spin* igual a  $3 \hbar$ . De maneira análoga  $Ti_5$  também acaba com a convergência das estruturas (c-1) e (c-2) na estrutura observada na figura 18 que poderia ser considerada uma bipirâmide trigonal.

Foi discutido anteriormente que a origem da estrutura (e-2) seria a partir de uma bipirâmide quadrada em um cluster de 6 átomos, e que esta estrutura não foi encontrada pelo QGA porém a minimização de (d-2) em multiplicidade de *spin* 7 leva a estrutura  $Ti_6$  que é o mínimo real para o cluster  $Ti_6$ , que possui a forma de bipirâmide quadrada. A estrutura (e-1) permanece uma bipirâmide pentagonal e de todas as multiplicidades de *spin*, a mais estável é  $S = 3 \hbar$ . O cluster  $Ti_8$  é outro exemplo de cluster que manteve mesma estrutura do singlete proposto (f-1), porém, o mínimo global se apresenta quando  $S = 2 \hbar$ .

$Ti_9$  que obteve um resultado ligeiramente divergente do esperado agora apresenta energia de ligação menor que clusters  $Ti_8$ . Sua estrutura é menos distorcida em multiplicidade de *spin* 5 e possui menor energia. O ultimo cluster  $Ti_{10}$  sofre uma mudança severa de estrutura passando de (h) para uma bipirâmide pentagonal com 3 átomos de titânio adicionados a suas faces.

O gráfico de energia de ligação em função do crescimento do cluster, apresentado

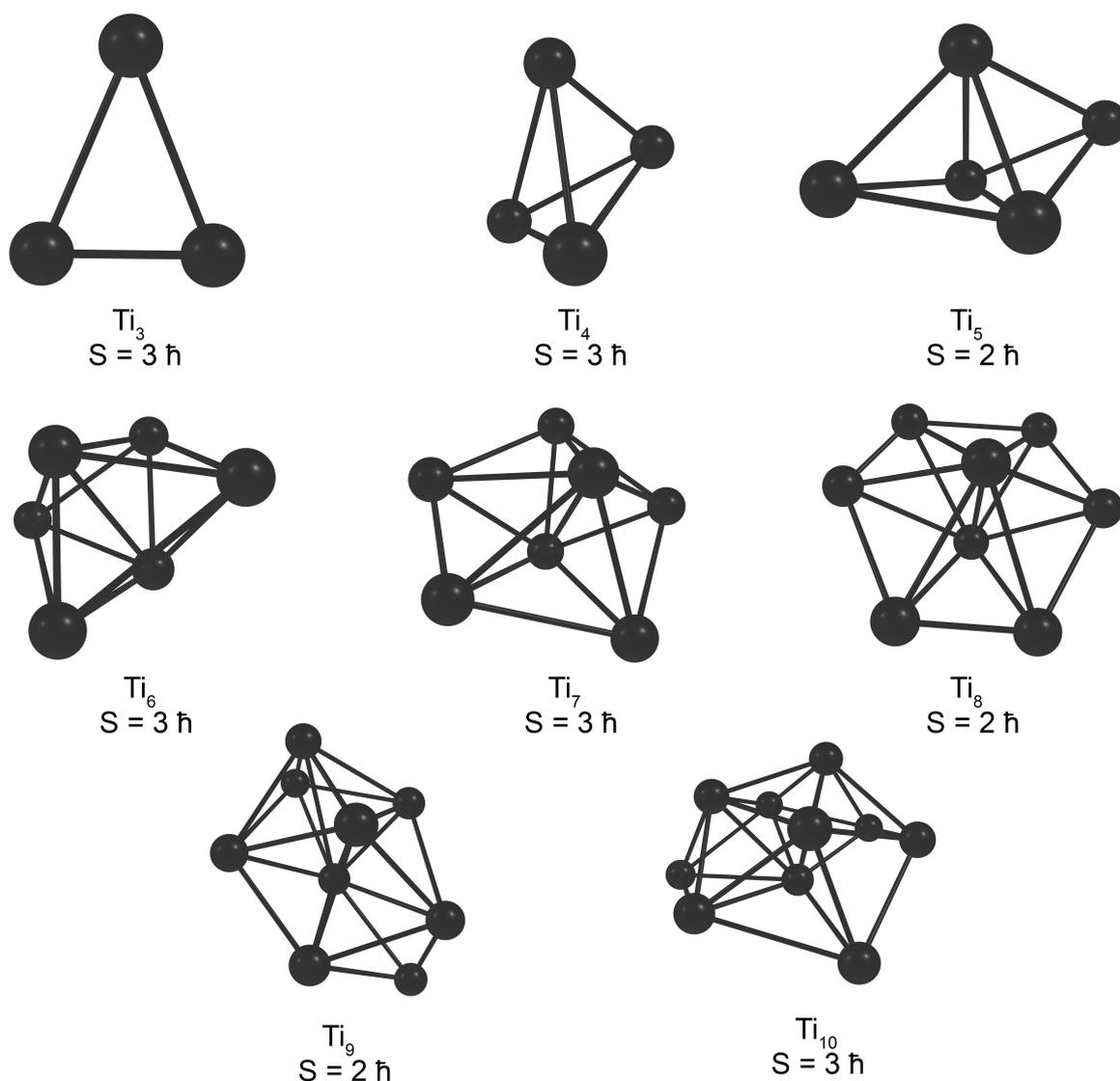


Figura 18 – Estruturas de mínimo global calculado para  $Ti_n$ , com  $3 \leq n \leq 10$ .

na figura 19, em que estão selecionados os cluster mais estáveis encontrados, demonstra um comportamento bem mais suave quando comparado à figura 17. O problema detectado com o  $Ti_9$ , mesmo com novas minimizações em multiplicidades superiores ainda persiste. O motivo deste problema parece ter raiz na definição de configurações do QGA. A base 6-31G é muito pequena para descrever a quantidade cada vez maior de misturas de orbitais, mas isto não pode ser a única razão pois o cluster  $Ti_{10}$  mostrou um resultado muito bom utilizando a mesma configuração de funções de base, funcional de troca-correlação, tamanho da população, número de membros predados e número máximo de gerações. Com os dados atuais a justificativa mais plausível é que tanto o QGA quando o algoritmo otimizador BFGS do pacote ORCA ficaram presos em um mínimo local profundo.

A estabilidade de cada cluster pode ser avaliado de forma relativa à seus vizinhos.

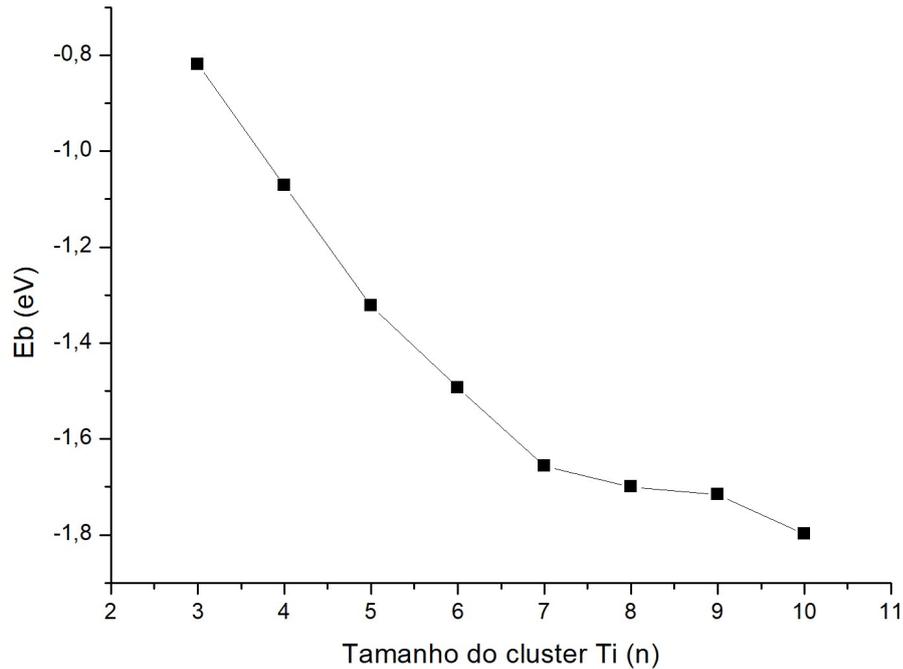


Figura 19 – Energia de ligação em função do crescimento do cluster de titânio para as melhores estruturas encontradas baseado na figura 18.

Com a expressão da primeira diferença de energia 8.2 é possível calcular o ganho de estabilidade energética do cluster em relação à seu vizinho anterior e a expressão da segunda diferença de energia 8.3 mostra o ganho de estabilidade em relação à média dos vizinhos anterior e posterior.

$$\Delta^1(N) = E_N - E_{N-1} - E_1 \quad (8.2)$$

$$\Delta^2(N) = E_N - \frac{(E_{N+1} + E_{N-1})}{2} \quad (8.3)$$

Estas duas expressões em conjunto são capazes de oferecer uma base para importantes inferências sobre a estabilidade relativa dos clusters a medida que eles aumentam de tamanho. É possível assumir que estes cluster serão capazes de mudar sua polarização de *spin* dependendo do número de átomos para permanecer sempre com a menor energia possível, por isso, assim como na figura 19 os valores da primeira e segunda diferença de energia foram calculados entre as melhores estruturas e multiplicidades de *spin* mostradas na figura 18.

Observando apenas a curva de  $\Delta^1$  na figura 20, notamos um bom aumento de estabilidade até o cluster  $Ti_6$ , quando o ganho energético em relação a  $Ti_5$  é menor. Há um rápido decréscimo de energia para o  $Ti_7$ , que pode ser considerada a estrutura mais energeticamente favorável dentre as estudadas. Para o caso do  $Ti_6$  uma justificativa parece ser o fato de que sua estrutura é mais dispersa no espaço e ligeiramente deformada com

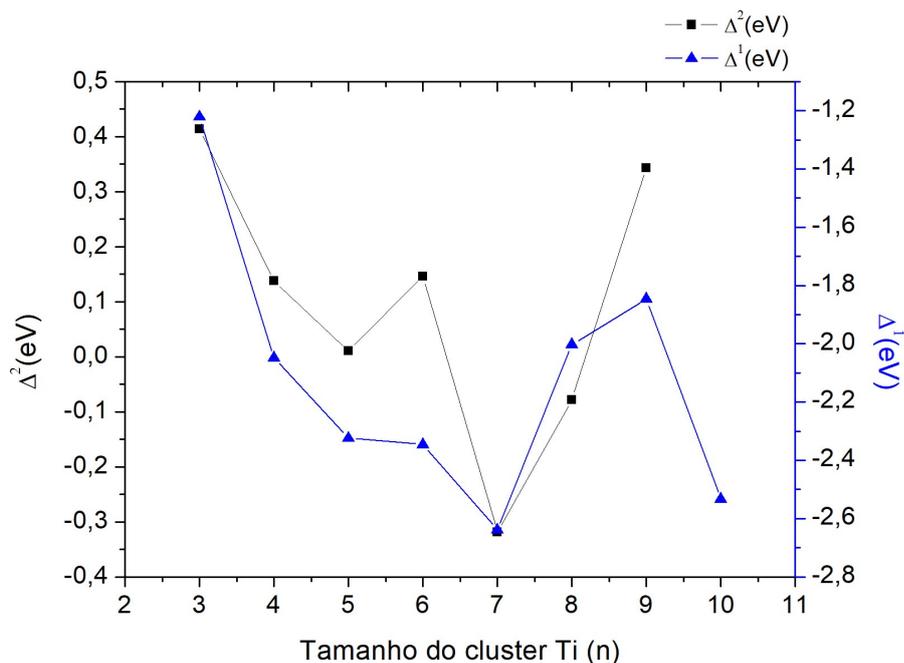


Figura 20 – Primeira e segunda diferença de energia para as melhores estruturas encontradas baseado na figura 18.

o subgrupo de 5 átomos muito semelhantes ao cluster  $Ti_5$ . O cluster de 7 átomos já foi amplamente reportado (9, 23, 96–98) como um número mágico para clusters devido a seu enorme ganho de estabilidade em relação às outras estruturas vizinhas que o arranjo de bipirâmide pentagonal lhe concede. Consequentemente para 8 átomos o ganho de estabilidade será inferior. Para o  $Ti_9$  era esperado um  $\Delta^1$  menor que o  $Ti_8$ , isso não ocorreu supostamente porque a estrutura do  $Ti_9$  não é um mínimo global como discutido anteriormente, consequentemente o ganho de estabilidade energética para o  $Ti_{10}$  é um pouco mais abrupto, porém seguindo o comportamento esperado.

A princípio a visualização de  $\Delta^2$  pode parecer menos intuitiva porém, pode ser interpretado de certa forma, como um valor que determina a estabilidade relativa de uma estrutura específica e não de seu crescimento. Por exemplo, observamos que o valor de  $\Delta^2$  para o  $Ti_5$  é menor que o de seus vizinhos  $Ti_4$  e  $Ti_6$ . Se levarmos em consideração apenas o  $\Delta^2$  podemos concluir que a estrutura de  $Ti_5$  tem uma contribuição energética mais favorável que seus vizinhos, mas isso não quer dizer que o cluster  $Ti_5$  é mais estável que seus vizinhos. Para concluir esta segunda hipótese é necessário considerar os valores de  $\Delta^1$  e  $\Delta^2$  em conjunto.

A utilidade em saber quais estruturas, ao invés de quais clusters são mais favoráveis é que a medida que estes clusters aumentam, nota-se que eles podem ser divididos em vários clusters menores agregados, ou subclusters. Estes subclusters geralmente vão ter a forma das estruturas mais estáveis previstas por  $\Delta^2$  e isto é crucial para entender o crescimento em cluster maiores. É possível notar, por exemplo, que o cluster  $Ti_{10}$  pode ser

decomposto em uma estrutura de bipirâmide pentagonal e outras bipirâmides pentagonais interpenetrantes.

Muitos avanços foram feitos ao longo dos anos na identificação das estruturas de mínimo global para cluster  $Ti_n$ . Em 2001 Zhao *et al.* (20) estudou clusters de  $Ti_n$  e determinou estruturas de mínimo perfeitamente simétricas. Embora algumas estruturas encontradas neste trabalho se assemelhem às estruturas encontradas por Zhao, como por exemplo,  $Ti_6$  com geometria octaédrica e  $Ti_7$  sendo bipirâmide pentagonal, as estruturas encontradas aqui não são exatamente simétricas. Para associar a estrutura do  $Ti_6$  à simetria  $O_h$  estaria associado um erro quadrático médio de 0,25 Å e para o  $Ti_7$  associado a simetria  $D_{5h}$  de 0,12 Å. Essa diferença não é uma comparação válida dado que os trabalhos foram feitos utilizando níveis de teoria muito diferentes porém é um bom ponto de partida.

Um fato interessante observado é que todos os clusters mais energeticamente estáveis identificados foram clusters de alta multiplicidade. Devido ao custo computacional extra necessário para avaliar estruturas de camada aberta, apenas trabalhos científicos mais recentes (9,23) reportaram com mais detalhes a preferencia por momento de *spin* elevado para clusters pequenos e os resultados apresentam divergências inconclusivas.

Tabela 6 – Diferença de energia para a mesma estrutura em diferentes multiplicidades, relativo à multiplicidade mais estável.

	Energia Relativa (eV)			
	1	3	5	7
$Ti_3$	0,76	0,57	0,51	0,00
$Ti_4$	1,38	0,62	0,26	0,00
$Ti_5$	0,38	0,15	0,00	0,23
$Ti_6$	0,79	0,59	0,34	0,00
$Ti_7$	0,50	0,22	0,27	0,00
$Ti_8$	0,31	0,13	0,00	0,15
$Ti_9$	0,67	0,45	0,00	0,09
$Ti_{10}$	0,22	0,13	0,03	0,00

A diferença energética entre as multiplicidades 5 e 7 para o cluster  $Ti_{10}$  de apenas 0,03 eV, sugere que  $Ti_{10}$  poderia ser encontrando tanto em multiplicidade de *spin* 5 ou 7. Uma observação similar poderia ser feita com alguns outros clusters da tabela 6 fornecendo indícios de que o nível de teoria utilizado para fazer estas análise pode não ser o suficiente para compreender exatamente a estrutura eletrônica destes clusters de titânio.

O primeiro trabalho em que os clusters de titânio em diferentes multiplicidades de *spin* são tratados de maneira mais aprofundada foi publicado por Castro *et al.* (98). Embora seu estudo ainda restrinja as estruturas dos clusters a grupos pontuais de simetria é possível notar que na maioria dos casos o cluster de menor energia não é encontrado no estado singleto. Apesar do QGA ter falhado em encontrar todas as estruturas possíveis, como discutido anteriormente, as estruturas encontradas estão de acordo com os trabalhos mais

recentes (9,23). As geometria dos clusters considerados como mínimo global apresentam distorções, portanto, não são exatamente simétricas. Com relação à polarização de *spin* não há um consenso entre os trabalhos teóricos que pode ser usado como base, porém isto é compreensível dado os resultados da tabela 6, e a simples mudança do funcional e das funções de base podem alterar o formato desta tabela.

Um outro comportamento comumente observado neste tipo de estudo é o comportamento da energia do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO), do orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) e da diferença HOMO-LUMO, mostrado na figura 21.

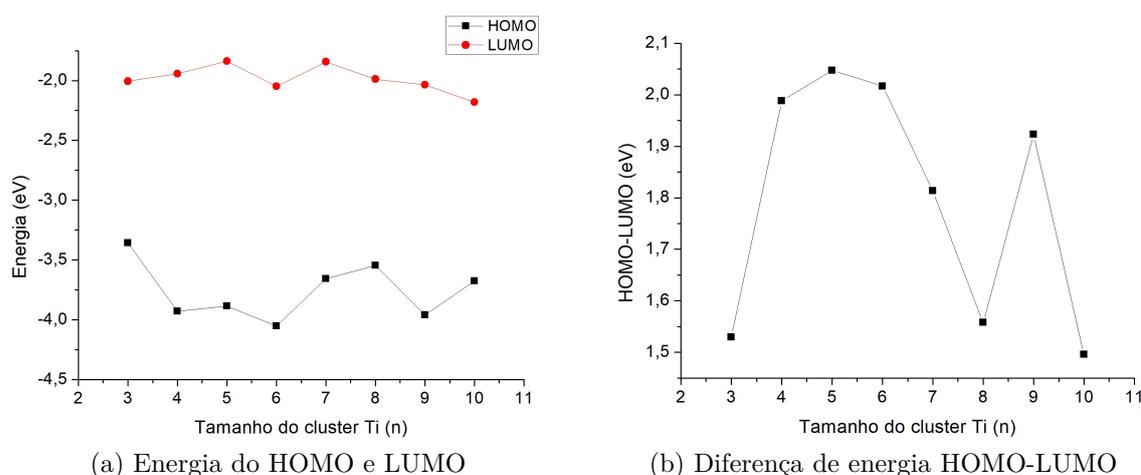


Figura 21 – (a) A energia do HOMO e do LUMO para os diferentes tamanhos de cluster. (b) A diferença de energia HOMO-LUMO para os diferentes tamanhos de cluster

O comportamento esperado para clusters de titânio é que a diferença HOMO-LUMO diminua à medida que o cluster cresce, e que a energia de LUMO deveria diminuir enquanto a energia do HOMO permanece constante dentro de um intervalo e a medida que o cluster cresce a diferença HOMO-LUMO tenderia para zero. Com espaço amostral de apenas 8 clusters não foi possível observar este tipo de tendência em uma energia próxima aos 3,75 eV como indicado pela figura 21 (a), que é um valor próximo ao esperado quando comparamos com os valores experimentais(99) de emissão termiônica e fotoelétrica para o titânio *bulk* de 3,95 eV e 4,06 eV, respectivamente.

Os métodos quânticos computacionais, como discutido anteriormente, requerem a inclusão de um termo de correlação eletrônica, responsável muitas vezes pela acurácia quantitativa do método. Este métodos quânticos computacionais podem ser divididos em duas grandes categorias, métodos com correlação eletrônica dinâmica ou estática. Os métodos descritos neste trabalho (HF e DFT) consideram apenas correlação eletrônica estática que faz a identificação e tratamento de sistemas onde é necessário utilizar uma correlação dinâmica, ou sistema multi-configuracionais, um desafio. Grimme e Hansen (100)

propuseram um método simples para identificar o nível de correlação eletrônica em um sistema baseado na ocupação fracional de orbitais (FO) e DFT em temperaturas finitas (FT-DFT ou técnica *Fermi-smearing*) para criar o método FOD (*Fractional Occupation Number Weighted Electron Density*).

A função  $n^{FOD}$  é proposta em relação ao vetor  $\vec{r}$ , densidade de orbitais fracionais, dado pela equação 8.4

$$n^{FOD}(\vec{r}) = \sum_i^N (\delta_1 - \delta_2 f_i) |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (8.4)$$

onde  $\psi_i$  são os spinor moleculares,  $f_i$  são os números de FO ( $0 \leq f_i \leq 1$ ) e as constantes  $\delta_1$  e  $\delta_2$  serão unitárias para níveis de energia menores que a energia de *Fermi* ( $E_F$ ), e para valores de energia maiores que  $E_F$  serão 0 e -1 respectivamente. A energia de *Fermi* é definida como a energia do nível ocupado mais energético em um sistema quântico fermiônico à temperatura de zero absoluto. Esta definição pode ser estendida para sistemas com temperatura acima do zero absoluto como sendo a média das energias dos níveis quânticos com probabilidade de ocupação (devido à agitação térmica) diferente da unidade, ponderado pela respectiva probabilidade de ocupação.

Com esta definição apenas os níveis fracionários ocupados ( $0 < f_i < 1$ ) participarão do somatório, logo o FOD será definido por pontos no espaço onde há apenas a contribuição de elétrons fortemente correlacionados. Nota-se que a integração de FOD em todo espaço gerará um único número denotado  $N_{FOD}$  que poderá ser utilizado para quantificar a quantidade de correlação eletrônica estática em um sistema porém ainda resta determinar os números FO dados pela expressão seguinte

$$f_i = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - E_F)/kT_{el}} + 1} \quad (8.5)$$

Nota-se que estes orbitais fracionários tem uma forte dependência da diferença de energia dos orbitais  $\varepsilon_i$  e da energia de *Fermi*, diferença esta que representa essencialmente o *gap* de energia dos orbitais. Este valor dependerá quase linearmente da quantidade do funcional de troca de *Fock*,  $a_x$ , dado pelo funcional de troca escolhido. O funcional de troca-correlação implementado no ORCA possui 25% do termo de troca de Fock e com isso podemos determinar  $T_{el}$  a partir da relação  $T_{el} = 20000a_x + 5000$ , e portanto para o B3LYP  $T_{el}$  será 9000K (100, 101).

Os valores de  $N_{FOD}$  assumem uma tendência crescente partindo de 4,57 para o Ti<sub>2</sub> até o valor de 19,95 para o Ti<sub>10</sub>. Embora este valor seja bem elevado, a única conclusão que podemos tirar disto é que existe uma correlação muito grande entre os elétrons do sistema, porém para determinar se isso irá refletir ou não em um caráter multi-configuracional é necessário saber se estes elétrons estão deslocalizados. A figura 22 mostra que além da

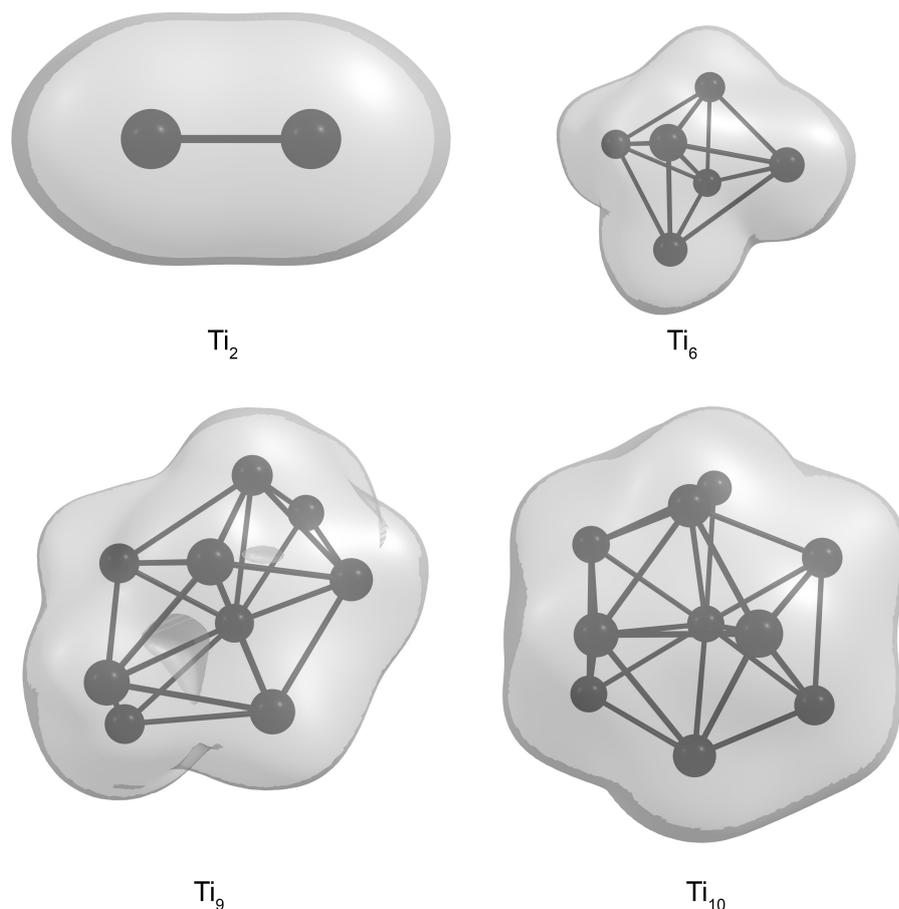


Figura 22 – Superfície FOD com  $\sigma = 0,005 \text{ e/Bohr}^3$  (B3LYP/DEF2-TZVP T = 9000 K) para os clusters Ti<sub>2</sub>, Ti<sub>6</sub>, Ti<sub>9</sub> e Ti<sub>10</sub>.

correlação eletrônica ser muito intensa, ela está bem distribuída por todo o cluster, e isso pode ser observado para todos os cluster com exceção do Ti<sub>9</sub> que apresenta uma lacuna dentro da superfície FOD. Esta lacuna não é grande o suficiente para causar nenhuma dispersão na nuvem FOD e provavelmente é devido à falhas em identificar o mínimo global da estrutura de Ti<sub>9</sub>. Os contornos de superfície FOD para os outros clusters otimizados não apresentados na figura 22 podem ser encontrados no apêndice A. Com base neste resultados podemos inferir que sistemas de clusters de titânio de até 10 átomos podem ser classificados como contendo uma densidade FOD significativa porém localizada, e, portanto pode ser tratada sem problemas com métodos de única configuração, por exemplo DFT com funcionais GGA ou funcionais híbridos.

Todos os trabalhos teóricos envolvendo clusters de titânio utilizaram o funcional de troca-correlação do tipo GGA, como por exemplo, PBE e derivados. Como foi discutido por ser um funcional do tipo GGA ele é ser uma boa escolha para este tipo de sistema com base nos resultados obtidos por S. Grimme e A. Hansen (100). Em seu trabalho S. Grimme e A. Hansen concluíram que funcionais híbridos também podem ser utilizados para sistemas com grande densidade FOD localizada, contanto que este funcionais tenham baixo teor

do termo de troca provindo do funcional Fock. Funcionais híbridos produzem estimativas de energia melhores porque levam em consideração tanto a densidade eletrônica quanto funções de onda eletrônica individuais. Utilizando uma forma aprimorada do componente energia de troca-correlação ( $E_{XC}$ ), esta energia é calculada com uma aproximação da função de onda eletrônica (obtido pelo modelo Hartree-Fock) misturado com a energia da densidade eletrônica LDA ou GGA. A razão entre a contribuição do termo HF e a densidade eletrônica varia entre os funcionais híbridos disponíveis. Os funcionais híbridos tem a vantagem de produzir resultados mais precisos para o cálculo de energia por incluir este termo de troca-correlação aprimorado, então propriedades que dependem do espectro de energia do material (por exemplo oscilações de energia nos orbitais de fronteira de um semicondutor) serão, geralmente, mais precisas. Neste trabalho, optou-se por utilizar o funcional híbrido B3LYP. Por possuir o  $\alpha = 0,25$  (25 % de contribuição do termo HF na  $E_{XC}$ ), o B3LYP também pode ser aplicado para clusters de  $Ti_n$  com bons resultados, como mostrado neste trabalho, porém não é possível inferir apenas com este trabalho se esta abordagem é superior.

## 9 Inclusão dos clusters em nanotubos de carbono

As geometrias otimizadas dos compostos de inclusão  $\text{Ti}_3\text{@NTC}$  e  $\text{Ti}_4\text{@NTC}$  são mostradas na Figura 23. Foi observado que as estruturas dos clusters se deslocaram da região do centro de massa em direção a parede do nanotubo de carbono. Uma maior variação da distância média entre os monômeros ( $d$  Ti–C) foi encontrada para o composto  $\text{Ti}_3\text{@NTC}$  (3,0 Å para 2,45 Å) do que para  $\text{Ti}_4\text{@NTC}$  (2,40 Å para 2,33 Å). Apesar do maior deslocamento percorrido pelo cluster  $\text{Ti}_3$ , a sua estrutura na geometria do composto de inclusão é praticamente idêntica em relação a sua forma otimizada isoladamente conforme pode ser visto na Tabela 7. Já os comprimentos de ligação ( $d$  Ti–Ti) do cluster  $\text{Ti}_4$  no composto  $\text{Ti}_4\text{@NTC}$  aumentaram consideravelmente em relação a sua forma otimizada isoladamente (ver Tabela 7), com seu arranjo espacial ligeiramente afetado após a formação do composto de inclusão, uma vez que o diedro  $\angle\text{Ti}_1\text{–Ti}_2\text{–Ti}_3\text{–Ti}_4$  calculado varia apenas  $5^\circ$  em relação ao cluster isolado.

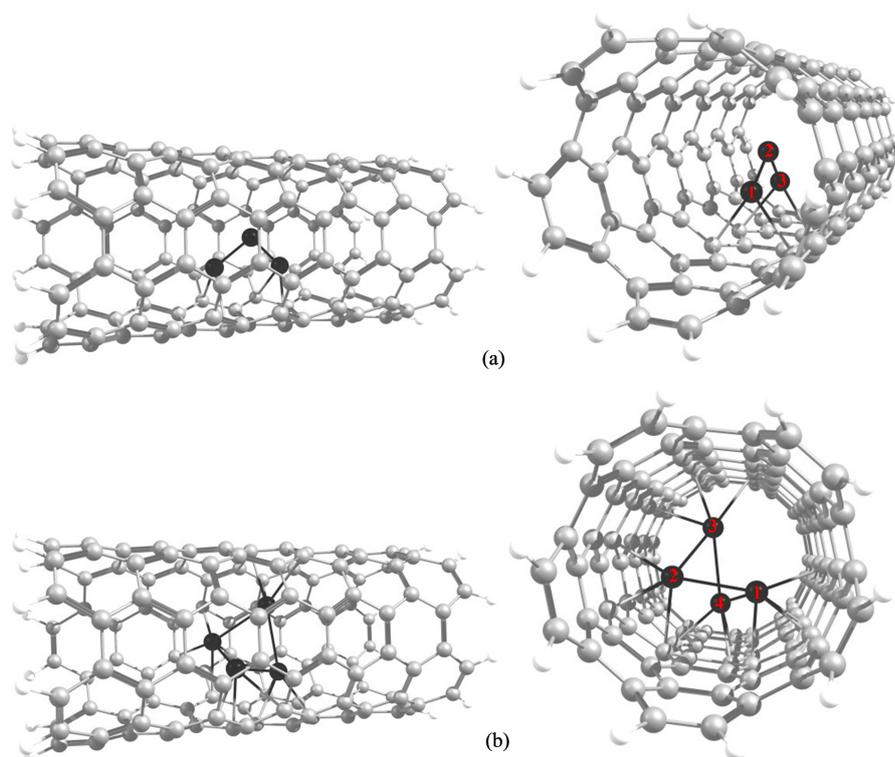
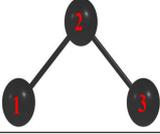
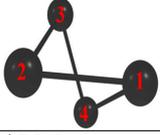


Figura 23 – Geometrias otimizadas no nível B3LYP/6-31G/Def2-TZVP dos compostos de inclusão  $\text{Ti}_3\text{@NTC}$  (a) e  $\text{Ti}_4\text{@NTC}$  (b).

Buscando um entendimento preliminar sobre a reatividade dos compostos do tipo  $\text{Ti}_n\text{@NTC}$  estudados, assim como a influência do cluster nas propriedades eletrônicas do nanotubo, analisou-se os orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO do NTC

Tabela 7 – Parâmetros estruturais calculados para os clusters de titânio isolados e seus valores nas respectivas geometrias otimizadas dos compostos de inclusão  $Ti_n@NTC$  formados. As distâncias de ligação  $d$  são dadas em Å e os ângulos  $\theta$  e  $\angle$  são dados em graus.

Clusters	d(Ti1-Ti2)	d(Ti1-Ti3)	d(Ti2-Ti3)	$\theta$ (Ti1-Ti2-Ti3)	
	1,85 (1,87)	1,85 (1,86)	2,79 (2,80)	97 (98)	
	d(Ti1-Ti2)	d(Ti2-Ti3)	d(Ti3-Ti4)	d(Ti1-Ti4)	$\angle$ (Ti1-Ti2-Ti3-Ti4)
	2,35 (2,75)	2,35 (2,75)	2,35 (2,76)	2,35 (2,70)	57 (62)

\*Valores entre parênteses para os compostos de inclusão.

isolado e dos compostos de inclusão. A Figura 24a mostra uma distribuição uniforme do orbital HOMO do NTC isolado, indicando uma deslocalização eletrônico regular ao longo da superfície do tubo, conforme esperado para um nanotubo do tipo armchair (5,5) com caráter metálico. Após a formação dos compostos de inclusão, observou-se que a distribuição do orbital HOMO se concentra na região de maior proximidade do cluster em relação a parede do NTC (região central), como mostra as Figuras 24b-c. A maior concentração do orbital LUMO no cluster  $Ti_3$  no composto  $Ti_3@NTC$  (Figura 24b) pode ser um indicativo de maior reatividade local do composto de inclusão com sistemas doadores de elétrons. Apesar da menor distância entre os monômeros no composto  $Ti_4@NTC$ , pode ser observado uma distribuição uniforme do orbital LUMO ao longo da parede do tubo sugerindo uma ampliação da área superficial de reatividade do composto com sistemas doadores de elétrons. O valor do  $gap$  ( $E_{LUMO}-E_{HOMO}$ ) calculado para o NTC isolado é de aproximadamente 1,36 eV, um resultado condizente com valores de  $gap < 3,0$  eV esperados para nanocompostos com caráter metálico. Após a formação dos compostos de inclusão, o  $gap$  calculado para os mesmos diminui significativamente para 0,71 eV ( $Ti_3@NTC$ ) e 0,98 eV ( $Ti_4@NTC$ ) indicando um aumento do caráter metálico do sistema. O aumento do momento de dipolo total ( $\mu_T$ ) pode ser considerado como uma propriedade física importante para a determinação da magnitude da assimetria eletrônica estrutural em compostos com elevado grau de deslocalização eletrônica. A assimetria eletrônica é um dos fatores responsáveis por potencializar a frequência de transmissão de sinais em nanodispositivos eletrônicos e ópticos (102–104). Foi observado que o valor do  $\mu_T$  dos compostos de inclusão aumentou significativamente em relação ao valor calculado para o NTC isolado. O valor de  $\mu_T$  varia

de  $1,1 \times 10^{-3}$  Debye no NTC isolado para aproximadamente 2,6 Debye e 0,9 Debye nos compostos  $\text{Ti}_3@ \text{NTC}$  e  $\text{Ti}_4@ \text{NTC}$ , respectivamente. Este resultado está em bom acordo com a distribuição dos orbitais de fronteira calculada para os compostos de inclusão estudados. As variações encontradas para as propriedades eletrônicas discutidas anteriormente podem caracterizar estes nanocompostos de carbono funcionalizados como potenciais constituintes de novos materiais com propriedades eletroquímicas mais eficientes (55, 105, 106).

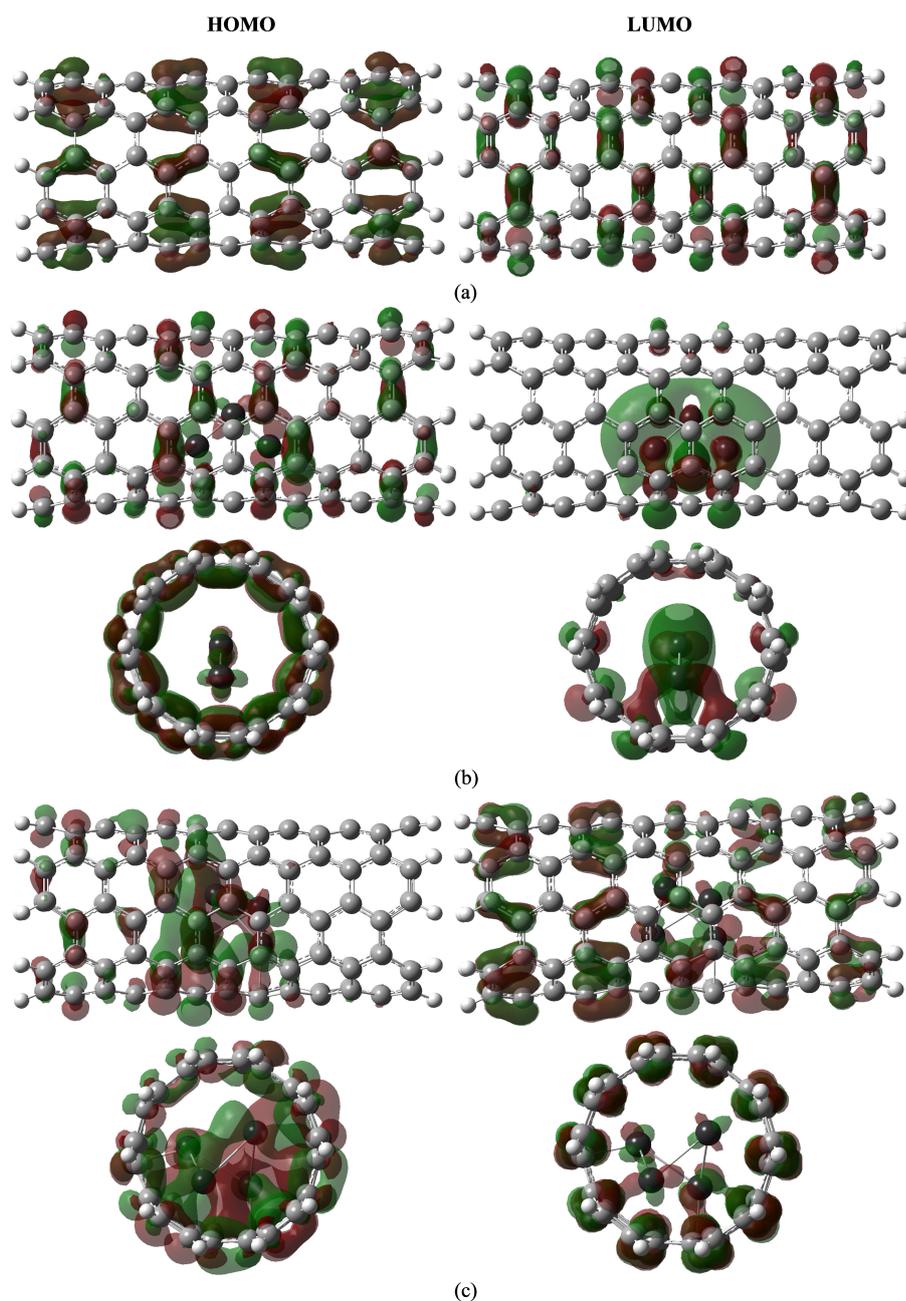


Figura 24 – Orbitais moleculares de fronteira calculados para o NTC (a) e para os compostos de inclusão  $\text{Ti}_3@ \text{NTC}$  (b) e  $\text{Ti}_4@ \text{NTC}$  (c).

A energia de formação e os parâmetros termodinâmicos dos compostos  $\text{Ti}_n@ \text{NTC}$  são mostrados na Tabela 8. Pode-se observar que o composto  $\text{Ti}_4@ \text{NTC}$  é quase seis vezes

mais fortemente estabilizado do ponto de vista energético do que o composto  $\text{Ti}_3\text{@NTC}$ , onde uma variação entre os valores de  $\Delta E_F$  de aproximadamente  $-40 \text{ kcal mol}^{-1}$  foi encontrada entre os compostos. Isso pode estar relacionado a maior proximidade entre os monômeros  $\text{Ti}_4$  e NTC que causa uma polarização local de carga mais acentuada no composto  $\text{Ti}_4\text{@NTC}$ . Contudo, até a redação desta dissertação, não foi possível certificar que tal polarização conduza a uma forte interação eletrostática entre os monômeros estabilizando o composto de inclusão. Cálculos futuros considerando a teoria AIM (Atoms in Molecules) (107) serão realizados com o objetivo de prever o tipo e grau de interação entre os átomos de titânio dos clusters estudados e os átomos de carbono do nanotubo de carbono. A partir da Tabela 8 nota-se que o termo  $T\Delta S$  para os compostos de inclusão tem um valor suficientemente negativo e que de acordo com a Eq. 6.3, este termo contribui repulsivamente para o cálculo da energia livre de Gibbs de formação ( $\Delta G_F$ ) para os compostos em fase gasosa. Mesmo que para os compostos de inclusão o termo de correção térmica para a entalpia ( $\Delta H_T$ ) seja ligeiramente negativo, os valores de  $\Delta E_F$  dos compostos  $\text{Ti}_n\text{@NTC}$  são negativos o suficiente para que sejam produzidos valores ainda mais negativos para a entalpia de formação ( $\Delta H_F$ ), calculados conforme a Eq. 6.2. Assim, como mostra a Tabela 8, foi possível obter valores termodinamicamente favoráveis de  $\Delta G_F$  para os compostos  $\text{Ti}_3\text{@NTC}$  e  $\text{Ti}_4\text{@NTC}$  que são, respectivamente,  $-0,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  e  $-38,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Tabela 8 – Energia de formação ( $\Delta E_F$ ) e parâmetros termodinâmicos ( $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ ) para os compostos de inclusão  $\text{Ti}_n\text{@NTC}$ . Todos os valores estão em  $\text{kcal mol}^{-1}$ .

<b>Estrutura</b>	$\Delta E_F$	$\Delta H_T$	$T\Delta S$	$\Delta H_F^a$	$\Delta G_F^b$
$\text{Ti}_3\text{@NTC}$	-8,4	-2,9	-11,5	-11,3	-0,5
$\text{Ti}_4\text{@NTC}$	-48,4	-4,9	-15,2	-53,2	-38,0

<sup>a</sup> Calculado através da Eq. 6.2.

<sup>b</sup> Calculado através da Eq. 6.3

É bem estabelecido que o espalhamento Raman é uma Ferramenta útil para caracterização de propriedades estruturais de nanotubos de carbono. Através desta técnica, é possível inferir informações qualitativas a respeito da quantidade relativa de impurezas no material, danificações e/ou desordens estruturais, além de dados quantitativos como o diâmetro do NTC obtido através da resposta do modo de respiração radial (Radial Breathing Mode – RBM) do tubo. Neste sentido, os espectros DFT (Figura 25) e as atribuições das bandas Raman (Tabela 9) dos compostos  $\text{Ti}_n\text{@NTC}$  foram calculados com o objetivo de caracterizar as perturbações causadas na geometria do NTC influenciadas pelos clusters de  $\text{Ti}_n$  adsorvidos na cavidade do mesmo.

A Figura 25 mostra as três principais regiões do espectro Raman do nanotubo isolado e dos compostos de inclusão formados com os clusters, são elas: Região I ( $100\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$ ) relacionada aos modos RBM, que representa o movimento dos átomos de carbono

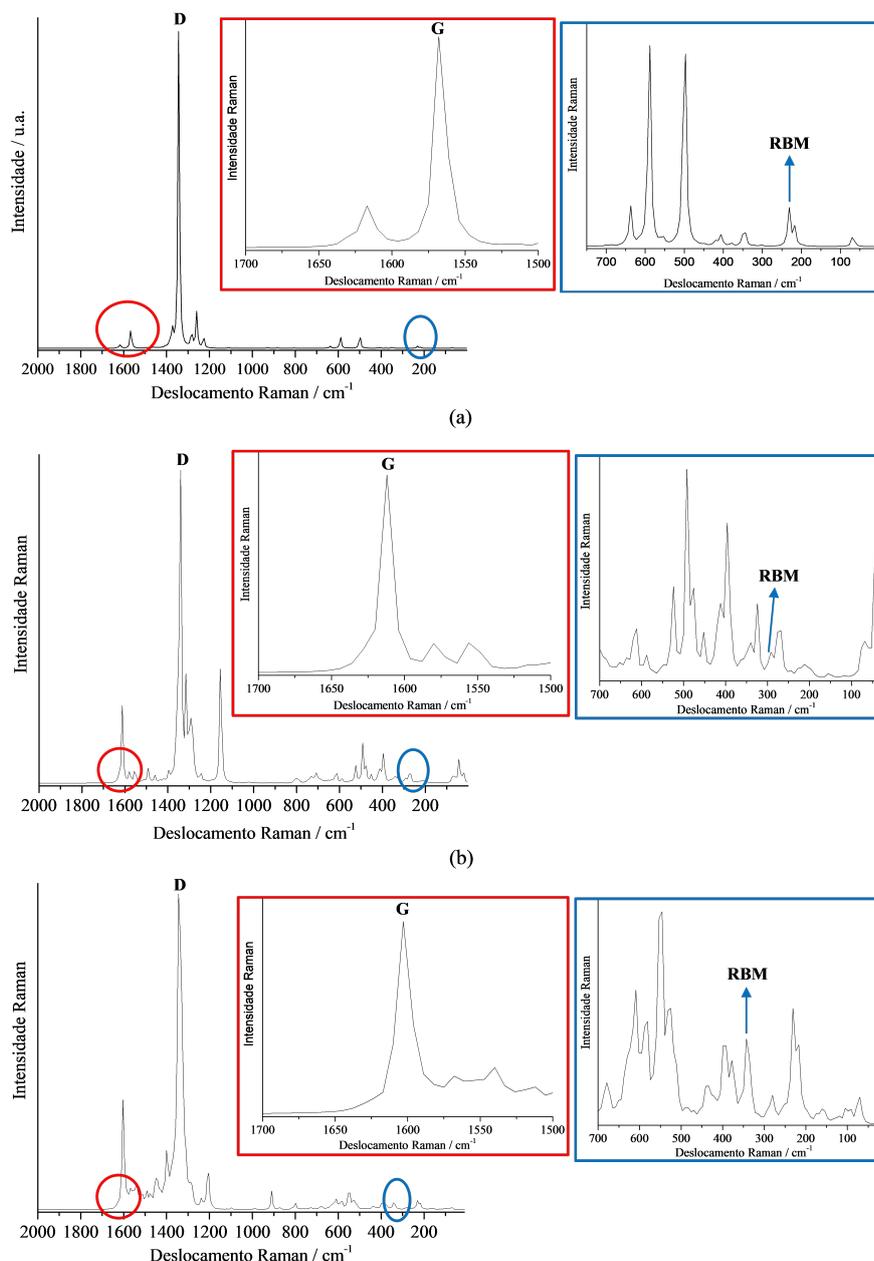


Figura 25 – Simulação dos espectros Raman calculados para o nanotubo de carbono isolado (a) e para os compostos de inclusão  $Ti_3@NTC$  (b) e  $Ti_4@NTC$  (c). As principais bandas de absorção estão descritas na Tabela 9.

na direção radial do tubo; região II ( $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ) que representa picos de desordem ou deformação estrutural, denominada banda D e, a região III ( $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ ) atribuída à banda G do grafeno, que representa movimentos longitudinais da rede hexagonal de carbonos na direção do eixo do nanotubo. A Tabela 9 mostra que as bandas calculadas para o nanotubo isolado estão bem próximas dos respectivos valores experimentais. Após a formação dos compostos de inclusão, observa-se que as bandas G e RBM são fortemente deslocadas para regiões de maior energia do espectro. Isso é um indicativo da maior

proximidade dos clusters de  $Ti_n$  em relação a parede interna do tubo, o que afeta fortemente as bandas típicas de grafeno (maiores intensidades das bandas G podem ser observadas nas Figuras 25b-c).

No modelo de nanotubo empregado neste estudo, a região de defeito ou desordem estrutural é representada pelos átomos de carbono das extremidades abertas do tubo aos quais tiveram sua valência completa através de ligações covalentes do tipo C-H. Comparando as bandas D calculadas, nota-se que a intensidade da banda calculada para o NTC isolado é pouco afetada após a formação dos compostos de inclusão; estas bandas Raman são ligeiramente deslocadas para região de menor energia,  $9\text{ cm}^{-1}$  e  $29\text{ cm}^{-1}$ , quando os compostos  $Ti_3@NTC$  e  $Ti_4@NTC$  são formados, respectivamente. A distância entre o cluster hospedado e a região de defeito do tubo é o fator responsável pela pequena perturbação estrutural causada nesta região equivalente a banda D observada. É bastante comum em trabalhos teóricos-experimentais (40, 41, 46, 47) utilizar a razão entre as intensidades das bandas G e D ( $I_G/I_D$ ) para caracterizar a perturbação estrutural de nanotubos de carbono funcionalizados. A redução da razão  $I_G/I_D$  está relacionada com a diminuição da ordem estrutural dos tubos, isto é, uma diminuição da integridade da amostra em relação ao número de defeitos na estrutura cristalina gráfitica do NTC. A última coluna da Tabela 9 mostra que o valor da razão  $I_G/I_D$  diminui de 0,5 (NTC isolado) para 0,45 ( $Ti_3@NTC$ ) e 0,16 ( $Ti_4@NTC$ ), portanto, o cluster de  $Ti_4$  causa uma maior desordem estrutural do nanotubo de carbono.

Tabela 9 – Frequências calculadas (em  $\text{cm}^{-1}$ ) e atribuições para as principais bandas observados nos espectros Raman do NTC e dos compostos de inclusão  $Ti_n@NTC$ .

<b>Estrutura</b>	<b>Banda G</b>	<b>Banda D</b>	<b>RBM</b>	<b><math>I_G/I_D</math></b>
NTC	1567 [1585]	1374 [1327]	231 [219]	0,50
$Ti_3@NTC$	1613	1365	341	0,45
$Ti_4@NTC$	1605	1345	343	0,16

\*Os valores experimentais (47) para o NTC são mostrados entre colchetes.

## 10 Conclusões e Perspectivas Futuras

Inicialmente o algoritmo genético quântico foi utilizado para gerar um conjunto de estruturas iniciais para clusters de  $Ti_n$  ( $3 \leq n \leq 10$ ) de maneira que elas fossem, não só livres de tendências inclusas em expressões de potenciais empíricos, mas também que fossem estruturas de mínimo global ou muito próximas disto. O que foi observado, no entanto, foram problemas sistemáticos no QGA, onde ele falhou em encontrar o mínimo global por diversos motivos, entre eles a escolha do conjunto de funções de base inadequados (escolha deliberadamente feita devido ao alto custo computacional associado ao tratamento de clusters de metais de transição) e a eliminação ineficiente de estruturas semelhantes causando a maioria da população final ser composta por estruturas virtualmente iguais. Mesmo com estes problemas o QGA foi capaz de identificar várias estruturas iniciais de boa qualidade que se aproximam muito das obtidas após o refinamento. Com isso podemos afirmar que o QGA é uma boa ferramenta para fazer o que foi proposto, se for utilizada com cuidado, porém ele seria mais adequado quando aplicado à sistemas mais leves e mesmo assim rapidamente se torna inviável a medida que o sistema em estudo cresce em tamanho.

Após o refino das estruturas obtidas pelo QGA o refinamento utilizando um conjunto de funções de base maior e mais adequado para tratar os clusters de  $Ti_n$  forneceu um bom entendimento do como esses clusters crescem e como certas estruturas promovem uma estabilidade energética maior que outras. Outro aspecto positivo que pode ser concluído com este estudo é que a base DEF2-TZVP junto ao funcional B3LYP parecem ser capazes de produzir bons resultados quando comparado aos resultados experimentais para o dímero de titânio. Isto é importante porque esta base é bem computacionalmente eficiente o que torna possível realizar futuros estudos em cluster  $Ti_n$  maiores. A análise FOD feita revelou que os clusters de titânio estudados não apresentam caráter multiconfiguracional uma vez que seus elétrons mais fortemente correlacionados estão distribuídos de maneira bem uniforme por todo o cluster. Com isso pode-se propor metodologias melhores e mais eficientes para tratar este tipo de sistema, por isso podemos afirmar com um grau maior de certeza que o DFT é um bom método para descrever clusters de titânio (contanto que o funcional de troca-correlação seja escolhido com cuidado).

Uma boa aplicação tecnologia direta dos clusters  $Ti_n$  proposto neste trabalho seria na funcionalização de nanotubos de carbono. Embora não tenha sido possível estudar todos os cluster interagindo com vários tipos de NTC's diferentes o  $Ti_4$  encapsulado em um NTC *armchair* provocou alterações consideráveis nas propriedades estruturais e eletrônicas do NTC. O  $Ti_4$  foi capaz de criar ligações químicas com o NTC e aumentar seu caráter metálico avaliado através da diferença de energia entre os orbitais de fronteira HOMO e

LUMO do NTC em relação ao  $Ti_4@NTC$ . Devido as restrições de tempo *versus* recursos computacionais não foi possível estender o estudo para clusters maiores, outros tipos de NTC e outros métodos de funcionalização neste trabalho, porém as pesquisas continuarão tanto para os clusters de titânio individuais quanto para os nanotubos funcionalizados incluindo nanotubos *zig-zag* e quiral, nanotubos funcionalizados com mais de um cluster entre outros.

# Referências

- 1 RODRIGUES, D. D. et al. Global optimization analysis of  $\text{cu}(n)\text{au}(m)$  ( $n+m=38$ ) clusters: Complementary ab initio calculations. *Chemical Physics*, v. 349, n. 1, p. 91 – 97, 2008. ISSN 0301-0104. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010408001730>>.
- 2 AGUADO, A.; LÓPEZ, J. M. Structure determination in 55-atom  $\text{li-na}$  and  $\text{na-k}$  nanoalloys. *The Journal of Chemical Physics*, v. 133, n. 9, p. 094302, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3479396>>.
- 3 MOSELER, M. et al. Structure and magnetism of neutral and anionic palladium clusters. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 86, p. 2545–2548, Mar 2001. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.86.2545>>.
- 4 BALETTO, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 77, p. 371–423, May 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.77.371>>.
- 5 LEE, B.; LEE, G. W. Comparative study of  $\text{ti}$  and  $\text{ni}$  clusters from first principles. *The Journal of Chemical Physics*, v. 127, n. 16, p. 164316, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2800026>>.
- 6 SUN, H.; ZHANG, W.; XU, N. Density functional calculation of structural and electronic properties of  $\text{tin-xalx}$  ( $n=2-8, 13, x=0-n$ ) clusters. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 118, p. 126 – 136, 2018. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369717310478>>.
- 7 ANDREEV, A. S.; KUZNETSOV, V. N.; CHIZHOV, Y. V. Atomic hydrogen activated  $\text{tio}_2$  nanocluster: Dft calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 34, p. 18139–18145, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp3009805>>.
- 8 ZHICHENG, Y. et al. Stability and electronic properties of  $\text{wn x}(n=1-7, x= \text{cu, mo})$  clusters. *The European Physical Journal Plus*, v. 132, n. 11, p. 451, Nov 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1140/epjp/i2017-11719-x>>.
- 9 LAZAUSKAS, T. et al. Thermodynamically accessible titanium clusters  $\text{tin}$ ,  $n = 2-32$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 20, p. 13962–13973, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8CP00406D>>.
- 10 DIÉGUEZ, O. et al. Density-functional calculations of the structures, binding energies, and magnetic moments of  $\text{fe}$  clusters with 2 to 17 atoms. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 63, p. 205407, Apr 2001. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.205407>>.
- 11 GRIGORYAN, V. G.; SPRINGBORG, M. Structure and energetics of  $\text{ni}$  clusters with up to 150 atoms. *Chemical Physics Letters*, v. 375, n. 1, p. 219 – 226, 2003. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261403008200>>.

- 12 RATA, I. et al. Single-parent evolution algorithm and the optimization of si clusters. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 85, p. 546–549, Jul 2000. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.546>>.
- 13 CHUANG, F.-C.; WANG, C. Z.; HO, K. H. Structure of neutral aluminum clusters  $al_n$  ( $2 \leq n \leq 23$ ): Genetic algorithm tight-binding calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 73, p. 125431, Mar 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.125431>>.
- 14 LIU, F.; KHANNA, S. N.; JENA, P. Magnetism in small vanadium clusters. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 43, p. 8179–8182, Apr 1991. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.8179>>.
- 15 QIAN, F. F. M. *Titanium Powder Metallurgy*. [S.l.]: Elsevier; 1 edition, 2015.
- 16 EDMOND, S. V. H. *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. [S.l.]: Wiley Press, 2007.
- 17 SAKURAI, M. et al. Magic numbers in transition metal (fe, ti, zr, nb, and ta) clusters observed by time-of-flight mass spectrometry. *The Journal of Chemical Physics*, v. 111, n. 1, p. 235–238, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.479268>>.
- 18 LIAN, L.; SU, C.; ARMENTROUT, P. B. Collision-induced dissociation of ti+n ( $n=2-22$ ) with xe: Bond energies, geometric structures, and dissociation pathways. *The Journal of Chemical Physics*, v. 97, n. 6, p. 4084–4093, 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.463913>>.
- 19 LIU, S.-R. et al. Photoelectron spectroscopy of tin- clusters ( $n=1-130$ ). *The Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 5, p. 2108–2115, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1531999>>.
- 20 ZHAO, J. et al. Geometric and electronic properties of titanium clusters studied by ultrasoft pseudopotential. *Solid State Communications*, v. 118, n. 3, p. 157 – 161, 2001. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109801000448>>.
- 21 DU, J.; WANG, H.; JIANG, G. Structures of the small tin ( $n=2-5$ ) clusters: A dft study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 817, n. 1, p. 47 – 53, 2007. ISSN 0166-1280. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166128007003004>>.
- 22 VERKHOVTSEV, A. V. et al. Benchmarking of classical force fields by ab initio calculations of atomic clusters: Ti and ni–ti case. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1021, p. 101 – 108, 2013. ISSN 2210-271X. Clusters: From Dimers to Nanoparticles. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X13002715>>.
- 23 SUN, H. et al. Density functional calculation of the growth, electronic and bonding properties of titanium clusters tin ( $n=2-20$ ). *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1062, p. 74 – 83, 2015. ISSN 2210-271X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X1500136X>>.
- 24 DOYE, J. P. K.; WALES, D. J. Structural consequences of the range of the interatomic potential a menagerie of clusters. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, The Royal Society of Chemistry, v. 93, p. 4233–4243, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/A706221D>>.

- 25 SAMULTSEV, D. O.; SEMENOV, V. A.; KRIVDIN, L. B. On the accuracy of the gao-dft calculation of  $^{15}\text{N}$  nmr chemical shifts of the nitrogen-containing heterocycles – a gateway to better agreement with experiment at lower computational cost. *Magnetic Resonance in Chemistry*, v. 52, n. 5, p. 222–230, 2014. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mrc.4055>>.
- 26 CLEMENTI, E. Ab initio computational chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 89, n. 21, p. 4426–4436, 1985. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100267a007>>.
- 27 FINNIS, M. W.; SINCLAIR, J. E. A simple empirical n-body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, Taylor, Francis, v. 50, n. 1, p. 45–55, 1984. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/01418618408244210>>.
- 28 ERRATUM. *Philosophical Magazine A*, Taylor, Francis, v. 53, n. 1, p. 161–161, 1986. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/01418618608242815>>.
- 29 ELLIOTT, J.; SHIBUTA, Y.; WALES, D. Global minima of transition metal clusters described by finnis–sinclair potentials: A comparison with semi-empirical molecular orbital theory. *Philosophical Magazine*, Taylor, Francis, v. 89, n. 34-36, p. 3311–3332, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14786430903270668>>.
- 30 EIBEN, A.; RUDOLPH, G. Theory of evolutionary algorithms: a bird’s eye view. *Theoretical Computer Science*, v. 229, n. 1, p. 3 – 9, 1999. ISSN 0304-3975. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304397599000894>>.
- 31 GUIMARÃES, F. F. et al. Global optimization analysis of water clusters  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $11 < n < 13$ ) through a genetic evolutionary approach. *The Journal of Chemical Physics*, v. 116, n. 19, p. 8327–8333, 2002. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1471240>>.
- 32 SILVA, E. S. de Abreu e; DUARTE, H. A.; BELCHIOR, J. C. An approach based on genetic algorithms and dft for studying clusters:  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $2 < n < 13$ ) cluster analysis. *Chemical Physics*, v. 323, n. 2, p. 553 – 562, 2006. ISSN 0301-0104. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010405005379>>.
- 33 JONES, R. O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 87, p. 897–923, Aug 2015. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.87.897>>.
- 34 SOUZA, L. A. D. et al. Dft study of cisplatin@carbon nanohorns complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v. 129, p. 71 – 83, 2013. ISSN 0162-0134. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0162013413002407>>.
- 35 SAKAMOTO, Y. et al. Induction of mesothelioma by a single intrascrotal administration of multi-wall carbon nanotube in intact male fischer 344 rats. *The Journal of toxicological sciences*, v. 34, p. 65–76, 03 2009. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19182436>>.
- 36 RAZAK, S. I. A.; AHMAD, A. L.; ZEIN, S. Polymerisation of protonic polyaniline/multi-walled carbon nanotubes-manganese dioxide nanocomposites. *Journal of Physical Science*, 01 2009. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/43656172\\_Polymerisation\\_of\\_Protonic\\_PolyanilineMulti-Walled\\_Carbon\\_Nanotubes-Manganese\\_Dioxide\\_Nanocomposites](https://www.researchgate.net/publication/43656172_Polymerisation_of_Protonic_PolyanilineMulti-Walled_Carbon_Nanotubes-Manganese_Dioxide_Nanocomposites)>.

- 37 TANS, S.; VERSCHUEREN, A.; DEKKER, C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, v. 393, p. 49–52, 11 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/29954>>.
- 38 SANTOS, H. F. D. et al. Structure, stability, and infrared spectrum of capped carbon cones: A dftb study. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 42, p. 24761–24768, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp5070209>>.
- 39 VALENCIA, F. et al. Theoretical characterization of several models of nanoporous carbon. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 5, p. 123–123, sep 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F1367-2630%2F5%2F1%2F123>>.
- 40 DRESSELHAUS, M. S. et al. Perspectives on carbon nanotubes and graphene raman spectroscopy. *Nano Letters*, v. 10, n. 3, p. 751–758, 2010. PMID: 20085345. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl904286r>>.
- 41 JORIO, A.; CANÇADO, L. G. Perspectives on raman spectroscopy of graphene-based systems: from the perfect two-dimensional surface to charcoal. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 14, p. 15246–15256, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C2CP42621H>>.
- 42 HODKIEWICZ, J. Characterizing carbon materials with raman spectroscopy. In: . [S.l.: s.n.], 2010.
- 43 CHEN, X. et al. Controlled thermal functionalization for dispersion enhancement of multi-wall carbon nanotube in organic solvents. *Journal of Materials Science*, v. 51, n. 12, p. 5625–5634, Jun 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10853-016-9864-0>>.
- 44 JORIO, A. et al. Characterizing carbon nanotube samples with resonance raman scattering. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 5, p. 139–139, oct 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F1367-2630%2F5%2F1%2F139>>.
- 45 MUNIR, K. S. et al. Quantitative analyses of mwcnt-ti powder mixtures using raman spectroscopy: The influence of milling parameters on nanostructural evolution. *Advanced Engineering Materials*, v. 17, n. 11, p. 1660–1669, 2015. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adem.201500142>>.
- 46 BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. *Materials Science and Engineering: B*, v. 119, n. 2, p. 105 – 118, 2005. ISSN 0921-5107. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510705001315>>.
- 47 SOUZA, L. A. D. et al. Inclusion complex between cisplatin and single-walled carbon nanotube: An integrated experimental and theoretical approach. *Inorganica Chimica Acta*, v. 447, p. 38 – 44, 2016. ISSN 0020-1693. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169316301372>>.
- 48 DAI, H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science*, v. 500, n. 1, p. 218 – 241, 2002. ISSN 0039-6028. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602801015588>>.
- 49 FU, K. et al. Functionalization of carbon nanotubes with bovine serum albumin in homogeneous aqueous solution. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 2, p. 457–61, 11 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2002.135>>.

- 50 KONG, J. et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 287, n. 5453, p. 622–625, 2000. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<https://science.sciencemag.org/content/287/5453/622>>.
- 51 LI, J. et al. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection. *Nano Letters*, v. 3, n. 7, p. 929–933, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl034220x>>.
- 52 SRIVASTAVA, A. et al. Carbon nanotube filters. *Nature materials*, v. 3, p. 610–4, 10 2004.
- 53 ZHUANG, H.; ZHENG, G.; SOH, A. Interactions between transition metals and defective carbon nanotubes. *Computational Materials Science*, v. 43, n. 4, p. 823 – 828, 2008. ISSN 0927-0256. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025608000864>>.
- 54 ZOBEBIER, T. et al. Interactions and reactions of transition metal clusters with the interior of single-walled carbon nanotubes imaged at the atomic scale. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 6, p. 3073–3079, 2012. PMID: 22263637. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja208746z>>.
- 55 TRAN, I. C. et al. Oxidation of titanium-decorated single-walled carbon nanotubes and subsequent reduction by lithium. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, p. 5789–92, 03 2010.
- 56 SCHMIDT, M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, v. 14, p. 1347, 1993.
- 57 NEESE, F. The orca program system. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, v. 2, p. 73–78, 2012.
- 58 NEESE, F. Software update: the orca program system, version 4.0. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, v. 8, p. 1327, 2017.
- 59 FRISCH, M. J. et al. *Gaussian09 Revision E.01*. 2009. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- 60 GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*. [S.l.]: Pearson Prentice Hall, 2004.
- 61 HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, v. 24, n. 1, p. 89–110, 1928. Disponível em: <<https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>>.
- 62 HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, v. 24, n. 1, p. 111–132, 1928. Disponível em: <<https://doi.org/10.1017/S0305004100011920>>.
- 63 FADDEEV L.A. KHALFIN, I. K. L. *V.A. Fock - Selected Works: Quantum Mechanics and Quantum Field Theory*. [S.l.]: CRC Press, 2004.

- 64 SLATER, J. C. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 34, p. 1293–1322, Nov 1929. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.34.1293>>.
- 65 Dirac, P. A. M. A new notation for quantum mechanics. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 35, p. 416, 1939. Disponível em: <<https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1939PCPS...35..416D>>.
- 66 ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 23, p. 69–89, Apr 1951. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.23.69>>.
- 67 AN Introduction to Hartree-Fock Molecular Orbital Theory. 2000. <<http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/hf-intro/hf-intro.pdf>>.
- 68 CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. [S.l.]: Wiley; 2 edition, 2004.
- 69 SZABO, N. S. O. A. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. [S.l.]: Dover Publications, 1996.
- 70 FINOCCHI, F. Density functional theory for beginners: Basic principles and practical approaches. *Institut des NanoSciences de Paris (INSP) CNRS and University Pierre et Marie Curie*, Oct 2011. Disponível em: <[http://www.attacalite.com/wp-content/uploads/2017/04/pdf\\_DFT4beginners.pdf](http://www.attacalite.com/wp-content/uploads/2017/04/pdf_DFT4beginners.pdf)>.
- 71 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>.
- 72 CHERMETTE, H. Density functional theory: A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 178-180, p. 699 – 721, 1998. ISSN 0010-8545. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854598001799>>.
- 73 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>.
- 74 KATO, T. On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, v. 10, n. 2, p. 151–177, 1957. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cpa.3160100201>>.
- 75 GRIMME, S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 124, n. 3, p. 034108, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2148954>>.
- 76 ZIMMERLI, U.; PARRINELLO, M.; KOUMOUTSAKOS, P. Dispersion corrections to density functionals for water aromatic interactions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 120, n. 6, p. 2693–2699, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1637034>>.

- 77 GRIMME, S. Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, 2004. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.20078>>.
- 78 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>.
- 79 MICHALEWICZ, Z. *Genetic Algorithms + Data Structures = Evolution Programs*. [S.l.]: Springer Verlag, 1995.
- 80 MEYER-BAESE, A.; SCHMID, V. Chapter 5 - genetic algorithms. In: MEYER-BAESE, A.; SCHMID, V. (Ed.). *Pattern Recognition and Signal Analysis in Medical Imaging (Second Edition)*. Second edition. Oxford: Academic Press, 2014. p. 135 – 149. ISBN 978-0-12-409545-8. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124095458000054>>.
- 81 WHITLEY, D. A genetic algorithm tutorial. *Statistics and Computing*, v. 4, n. 2, p. 65–85, Jun 1994. ISSN 1573-1375. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF00175354>>.
- 82 DARBY, S. et al. Theoretical study of cu–au nanoalloy clusters using a genetic algorithm. *The Journal of Chemical Physics*, v. 116, n. 4, p. 1536–1550, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1429658>>.
- 83 POTEAU, R.; PASTOR, G. Genetic algorithms for determining the topological structure of metallic clusters. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, v. 9, n. 1, p. 235–241, Dec 1999. ISSN 1434-6079. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/PL00010925>>.
- 84 ROGAN, J. et al. Small pd clusters: A comparison of phenomenological and ab initio approaches. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 72, p. 115421, Sep 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.115421>>.
- 85 BROYDEN, C. G. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations. *IMA Journal of Applied Mathematics*, v. 6, n. 1, p. 76–90, 03 1970. ISSN 0272-4960. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/imamat/6.1.76>>.
- 86 FLETCHER, R. A new approach to variable metric algorithms. *The Computer Journal*, v. 13, n. 3, p. 317–322, 01 1970. ISSN 0010-4620. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/comjnl/13.3.317>>.
- 87 GOLDFARB, D. A family of variable-metric methods derived by variational means. *Mathematics of Computation*, American Mathematical Society, v. 24, n. 109, p. 23–26, 1970. ISSN 00255718, 10886842. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/2004873>>.
- 88 SHANNO, D. F. Conditioning of quasi-newton methods for function minimization. *Mathematics of Computation*, American Mathematical Society, v. 24, n. 111, p. 647–656, 1970. ISSN 00255718, 10886842. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/2004840>>.
- 89 BECKE, A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 5648–5652, 1993. Disponível em: <<https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1993JChPh..98.5648B>>.

- 90 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 37, p. 785–789, Jan 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>>.
- 91 CHEN, Z. et al. A sphere-cut-splice crossover for the evolution of cluster structures. *The Journal of Chemical Physics*, v. 138, n. 21, p. 214303, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4807091>>.
- 92 EXPLORING the MP2 energy surface of nanoalloy clusters with a genetic algorithm: Application to sodium–potassium. *Chemical Physics Letters*, v. 639, p. 135 – 141, 2015. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261415006946>>.
- 93 WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for h to rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 3297–3305, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B508541A>>.
- 94 WIBERG, K. B. Ab initio molecular orbital theory by w. j. hehre, l. radom, p. v. r. schleyer, and j. a. pople, john wiley, new york, 548pp. price: \$79.95 (1986). *Journal of Computational Chemistry*, v. 7, n. 3, p. 379–379, 1986. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.540070314>>.
- 95 DOVERSTÅL, M. et al. The 3du-x3dg band system of jet-cooled ti2. *Chemical Physics Letters*, v. 270, n. 3, p. 273 – 277, 1997. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261497003643>>.
- 96 MEDINA, J. et al. Structural, energetic and magnetic properties of small tin (n = 2–13) clusters: a density functional study. *The European Physical Journal B*, v. 76, n. 3, p. 427–433, Aug 2010. ISSN 1434-6036. Disponível em: <<https://doi.org/10.1140/epjb/e2010-00214-3>>.
- 97 SALAZAR-VILLANUEVA, M. et al. Stable tin (n = 2-15) clusters and their geometries: Dft calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 34, p. 10274–10278, 2006. PMID: 16928118. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp061332e>>.
- 98 CASTRO, M. et al. Structural and electronic properties of small titanium clusters: A density functional theory and anion photoelectron spectroscopy study. *The Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 5, p. 2116–2123, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1532000>>.
- 99 VALKENBURG, M. E. V. *Reference Data for Engineers*. [S.l.]: Elsevier; 9th edition, 2002.
- 100 GRIMME, S.; HANSEN, A. A practicable real-space measure and visualization of static electron-correlation effects. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 42, p. 12308–12313, 2015. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201501887>>.
- 101 GRIMME, S. Zu “first-principles”-berechnungen von elektronenstoß-induzierten massenspektren von molekülen. *Angewandte Chemie*, v. 125, n. 24, p. 6426–6433, 2013. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.201300158>>.

- 102 SOUZA, L. A. D. et al. Theoretical study of structure and non-linear optical properties of zn(ii) porphyrin adsorbed on carbon nanotubes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 959, n. 1, p. 92 – 100, 2010. ISSN 0166-1280. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166128010005385>>.
- 103 MACHADO, A. E. D. A. et al. Donor–acceptor diethynylsilane oligomers: A second-order nonlinear optical material. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 49, n. 19, p. 1410–1419, 2011. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polb.22324>>.
- 104 SETARO, A. et al. Preserving pi-conjugation in covalently functionalized carbon nanotubes for optoelectronic applications. *Nature Communications*, v. 8, p. 14281, 01 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/ncomms14281>>.
- 105 CRESTANI, M. G. et al. Room temperature dehydrogenation of ethane, propane, linear alkanes c4–c8, and some cyclic alkanes by titanium–carbon multiple bonds. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 39, p. 14754–14767, 2013. PMID: 23981228. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja4060178>>.
- 106 SHAN, Z. et al. Nanocot: Low-cost nanostructured electrode containing carbon, oxygen, and titanium for efficient oxygen evolution reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, n. 37, p. 11996–12005, 2015. PMID: 26340536. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.5b05367>>.
- 107 BADER, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. [S.l.]: Clarendon Press, 1990.

# Apêndices

## APÊNDICE A – Densidade FOD

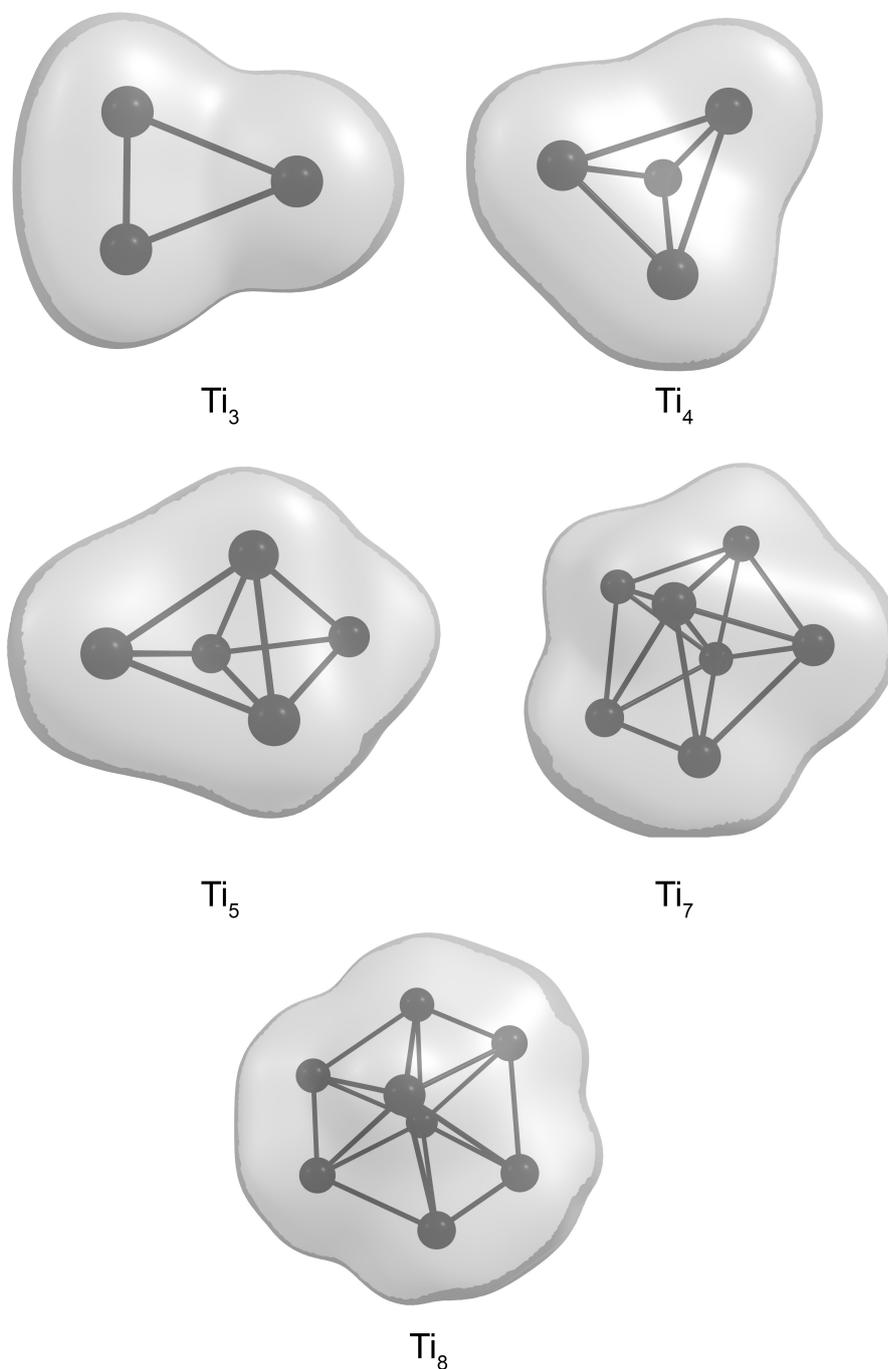


Figura 26 – Superfície FOD com  $\sigma = 0,005 \text{ e/Bohr}^3$  (B3LYP/DEF2-TZVP T = 9000 K) para os clusters  $Ti_3$ ,  $Ti_4$ ,  $Ti_5$ ,  $Ti_7$  e  $Ti_8$ .

# APÊNDICE B – Artigo desenvolvido

---

## EXPLORING THE DFT ENERGY SURFACE OF SMALL TITANIUM CLUSTERS WITH GENETIC ALGORITHMS AND THEIR INCLUSION INTO CARBON NANOTUBES

---

A PREPRINT

U. L. E. M. Rezende, M. X. Silva, Leonardo A. De Souza, J. P. Braga and J. C. Belchior

Department of Chemistry  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Belo Horizonte, PA 31.270-901  
jadson@ufmg.br

July 8, 2019

### ABSTRACT

We propose a method to find the global minima energy from metallic clusters coming from an unbiased starting point by using a genetic algorithm coupled with GAMESS-US quantum package. A density functional method B3LYP with DEF2-TZVP basis set was used to determine the most stable geometries with different spins multiplicities. For the ground states growth was evaluated through, binding energy, first and second energy difference variation. Our results also show that some structures may have interchangeable multiplicities due to low energy barrier between them. We proposed a functionalization of carbon nanotubes armchair (5,5) by encapsulation of  $Ti_3$  and  $Ti_4$  clusters. It was observed structural changes in the  $Ti_4@CNT$  when compared to an isolated CNT due a strong interaction of the cluster to the walls of the tube, and a reduction in the HOMO-LUMO gap evidencing an increased metallic behavior.

**Keywords** GAMESS-US · Orca · Metallic clusters · ab initio · DFT · Carbon nanotube

## 1 Introduction

With the current search and development of new materials, nanoparticles based compounds has become an object of extensive experimental and theoretical research, this includes investigations of the electronic structure, geometry, stability, cluster growth and properties. Transition-metal clusters may present physical properties that are substantially different from a bulk material therefor understanding how this characteristics change as the cluster grows may be important to develop new materials. Titanium is widely used in medical implants, aerospace structures, military applications and other fields therefor titanium clusters have already been subject of many theoretical studies [1–8].

In order to describe these atomic interactions in the chosen cluster, two main approaches can be used, calculations based on classical interatomic potentials or *ab initio* methods. These classical interatomic potentials are usually parametrized with experimental data of the bulk material and are very useful to reproduce characteristics and properties of this scale, but when working with nano clusters this model may not hold true and so *ab initio* methods will provide a better and more accurate description of the system as this method uses quantum mechanical treatment of electrons to determine the interactions in many-electrons systems. The main limitation of *ab initio* methods is that they are very computationally demanding when the number of particles increases.

Carbon nanotubes (CNTs) were first brought to the attention of the scientific community by Ijima in 1991 [9]. With a remarkable growth due its exotic and outstanding properties such as high mechanical strength, flexibility, electrical and thermal conductivity CNTs are an attractive candidate for various applications. CNTs can be classified as single-walled (SWNT) or multi-walled (MWNT). As for SWNT, they can be armchair, zig-zag or chiral based on how a single graphene sheet was rolled to obtain the nanotube structure and depending on this structure the nanotube can

present metallic or semiconducting behavior usually identified by the difference in energy between the HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) and LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [10].

The modification of CNTs with other materials, makes it the most attractive and good candidate for many applications which includes nanodevices, structures capable of interacting with organic and bio-organic molecules [11], toxic chemicals [12, 13] and even viruses and bacteria [14]. Recent studies [15–17] involving interacting metals with a CNT provided great and sometimes unexpected results with real world applications.

In the present paper, we investigate the growth of titanium nano clusters of 3 to 10 atoms in which the structure is determined using a genetic algorithm coupled with GAMESS [18] and refined with ORCA [19, 20], a software for *ab initio* molecular quantum chemistry calculations. We will promote the interaction of some clusters with the carbon nanotubes e observe the structural and electronic changes.

## 2 Methodology

All the electronic structure calculations reported here were carried out using the GAMESS-US [18], ORCA [19, 20] packages. All calculations concerning closed shell systems were based on restricted Hartree-Fock (RHF) wavefunctions, while both unrestricted Hartree-Fock (UHF) and restricted open shell Hartree-Fock (ROHF) wavefunctions were employed for the open shell systems approached in order to evaluate whether spin contamination played an important role. The potential energy surfaces for the titanium clusters were explored via a genetic algorithm analogous to the one described in our previous work [21], namely QGA, in which the evolutionary procedure is coupled to the GAMESS-US [18] package for energy evaluations and local optimizations. Within the QGA framework, calculations based on Density Functional Theory were employed to evaluate the energies of the individuals and locally optimize them throughout the generations.

The PBE [22] and B3LYP [23, 24] exchange and correlation functionals were tested with 6-31G basis set and at least 3 different random number seeds. The minima provided by QGA were further assessed by reoptimization within the same level of theory employing a larger basis set, namely DEF2-TZVP. This procedure was repeated for all  $Ti_n$  clusters ( $n = 3-10$ ) considering possible multiplicities from 1 to 7 without any symmetry restriction. Vibrational analysis was also carried out for all methods and structures in order to confirm whether they corresponded to real minima in the potential energy surface.

Further we used our singlet clusters  $Ti_3$  and  $Ti_4$  to functionalize SWCNT armchair (5,5) via encapsulation using DEF2-TZVP basis set for titanium and 6-31G for carbon and hydrogen's. Small singlet state clusters and 6-31G basis set were chosen to alleviate the high computational costs of this type of calculation to observe the results and determine what possible applications for this material.

## 3 Results and discussion

### 3.1 Generating initial clusters

Since we are using a GA coupled with GAMESS to evaluate energy we had to make some compromises in order to make the QGA time efficient. We found that 20 clusters were a good population size and GAMESS header was set optimize geometry using B3LYP functional, 6-31G basis set, closed shell and no symmetry flag. B3LYP was chosen at this point because it showed easier convergence for the first structures generated randomly, compared to commonly used functionals for this type of system such as PBE, BP86 and PW91. We tried multiple seeds in order to get a good variety of structures and expected an increased number of isomers as the cluster size grow however our result for  $N=9$  and  $N=10$  produced only one possible cluster. This could be due using a small basis set, but using a large basis would increase our computational time exponentially. Another possibility is that setting the system to closed shell is limiting our results. When we tested QGA with ROHF there were many convergence problems and a significant increase in computational time so we couldn't proceed any further using ROHF. All clusters produced using our QGA structurally similar to our refined result indicating that this was a good approach at "guessing" our initial structures.

### 3.2 Structure and stability

To refine our results we choose to carry on optimizations using B3LYP functional and DEF2-TZVP basis set as table 1 reveals good agreement with experimental results.

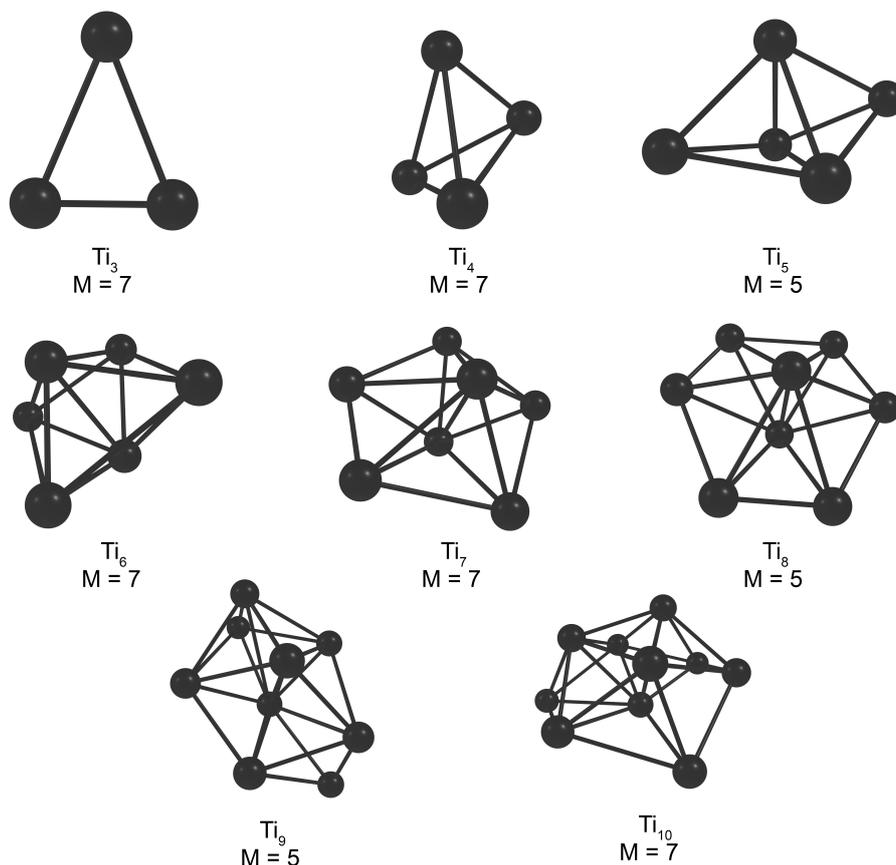
The first cluster  $Ti_3$  is an isosceles triangle at ground-state, as shown in figure 1, with bond lengths 2.598, 2.599 and 1.957 Å.  $Ti_4$  is a distorted tetrahedron, geometry that resembles two isosceles triangles slightly distorted, displayed in

Table 1:  $Ti_2$  bond distance ( $\text{\AA}$ ) and vibrational frequency ( $\text{cm}^{-1}$ ).

		$R_e$	$\omega_e$
B3LYP	LANL2DZ	1.914	519.79
	DEF2-SVP	1.926	473.29
	DEF2-TZVP	1.951	427.24
RPBE	LANL2DZ	1.956	459.75
	DEF2-SVP	1.959	420.83
	DEF2-TZVP	1.918	444.06
Experimental		1.943	409 <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Doverstal et al. [25]

figure 1, sharing the same base resulting in 3 pairs of bonds measuring 2.680, 2.677 and 2.238  $\text{\AA}$  respectively. For  $Ti_5$  the most stable geometry is a trigonal bipyramid and a distorted octahedron is the arrangement with lowest energy for  $Ti_6$ , as shown in figure 1. In the case of  $Ti_7$ , the distorted pentagonal bipyramid is the configuration with lowest energy. The ground state structure for  $Ti_8$  is a distorted hexagonal bipyramid. For  $Ti_9$ , interpenetrating pentagonal bipyramid is found to be the ground state and tricapped pentagonal bipyramid is the most stable geometry for  $Ti_{10}$  and all previously mentioned structures are presented in figure 1.

Figure 1: Global minima calculated for  $Ti_n$ ,  $n=3-10$  clusters, where the spin multiplicity is denoted by  $M$ .

Cluster  $N=2-10$  are in accord with previous reports [5, 7, 8] with a slight disagreement between papers but the overall difference in energy is so small that authors attribute to usage of different grids, convergence criteria and/or functional. To get a better insight about the relative stability the binding energy, first and second order energy difference defined in

1, 2 and 3, respectively, are good tools to characterize the relative stability of our global minima clusters.

$$E_B(N) = \frac{(E_N - NE_1)}{N} \quad (1)$$

$$\Delta^1(N) = E_N - E_{N-1} - E_1 \quad (2)$$

$$\Delta^2(N) = E_N - \frac{(E_{N+1} + E_{N-1})}{2} \quad (3)$$

where  $N$  is the number of atoms and  $E_N$  is the energy of  $Ti_N$  cluster.

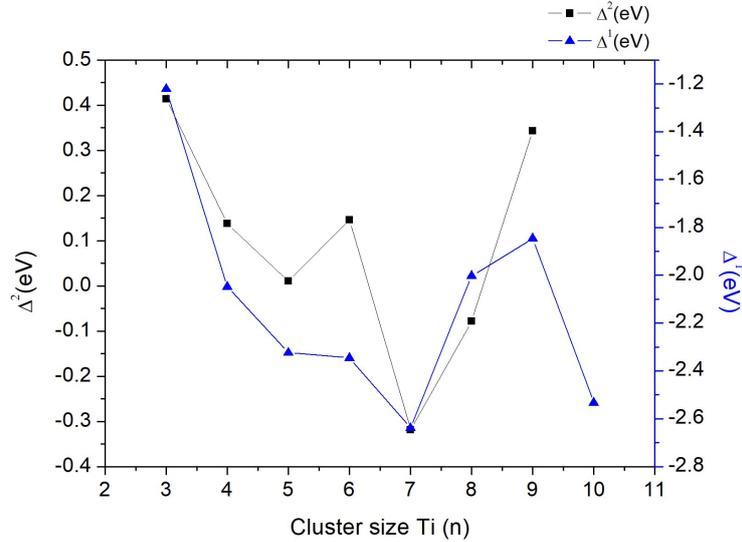
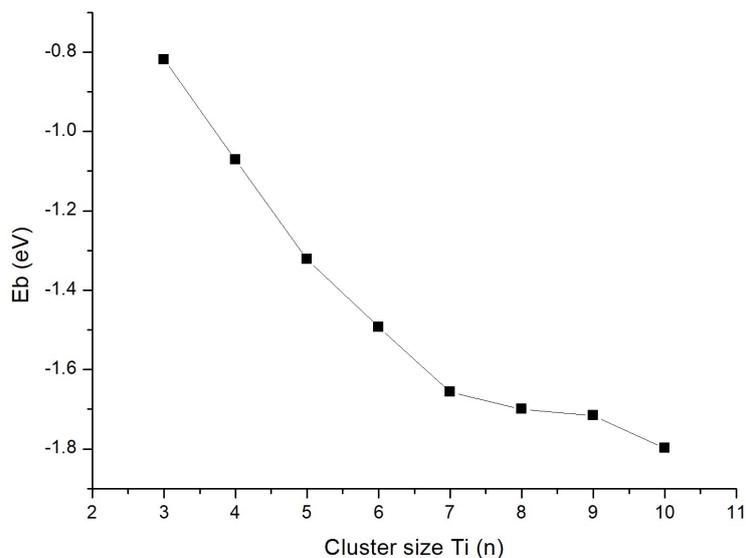


Figure 2: First and Second energy difference variation with cluster size. Low values denotes cluster size with high stability

Figure 2 shows that  $Ti_5$  and  $Ti_7$  are more stable relative to its neighbors and it is agreement with previous studies [7, 8] however  $Ti_9$  diverge. According with [7,8]  $Ti_9$  should be more stable than its neighbors but figure 2 suggest the opposite, this could be due to our QGA failing to locate  $Ti_9$  global minima and settling for a local minima that is close, since the cluster structure is a slightly distorted version of what is presented by [7]. The reasons that could justify this different results for  $Ti_9$  may be the choice of a weak basis set and/or forcing QGA optimization in GAMESS to be only RHF. While this may not be GM for  $Ti_9$  it is a close isomer indicating that the potential energy surface has multiple local mininas surrounding the GM.

Figure 3: Binding energy as Ti<sub>n</sub> clusters grow

Binding energy plots of different sizes clusters can provide an indication of energetic growth, or tendency to aggregate atoms to produce a configuration with lower energy. Figure 3 shows for our GM clusters the binding energy steadily improves, as expected, apart from the last point, Ti<sub>10</sub>, which has a binding energy abruptly lower than its predecessor. Ti<sub>9</sub> could be causing this abnormal stability on Ti<sub>10</sub> for, as discussed earlier, not being a GM. One element that is very disparate in our work is that all nanoclusters had high multiplicity, previous data [3] assumed that all titanium clusters with 9 or more atoms would have spin state  $M = 1$  but a more recent paper [7] found that it is not true for many cases. Our work suggests that Ti<sub>9</sub> and Ti<sub>10</sub> would have  $M = 5$  and  $7$  respectively, and the energy difference from this state to other states may be possible given low difference in energy, as shown in table 2.

Table 2: Difference in energy for the same structure in various multiplicities, relative to most stable multiplicity.

	Relative energy in differents multiplicities (eV)			
	1	3	5	7
Ti <sub>3</sub>	0.76	0.57	0.51	0.00
Ti <sub>4</sub>	1.38	0.62	0.26	0.00
Ti <sub>5</sub>	0.38	0.15	0.00	0.23
Ti <sub>6</sub>	0.79	0.59	0.34	0.00
Ti <sub>7</sub>	0.50	0.22	0.27	0.00
Ti <sub>8</sub>	0.31	0.13	0.00	0.15
Ti <sub>9</sub>	0.67	0.45	0.00	0.09
Ti <sub>10</sub>	0.22	0.13	0.03	0.00

Table 2 also present data that suggest a low barrier between some multiplicities, for instance Ti<sub>10</sub> could be considered in multiplicity of 5 and 7 since the difference in energy is so small, that could also be true for other clusters with similar energies. None of our GM have multiplicity inferior than 5, while others [3, 7] have found a wide range from 1 to 7. We believe that this disparity is caused by imposing symmetry on the system, done when generating initial cluster to be optimized or choosing to do an optimization with symmetry. Since we created our clusters using DFT from the start without any symmetry imposition at any step, we ended up with high multiplicity, slighted distorted, versions of similar cluster structures that may be more stable than previously reported by sacrificing or widening symmetry tolerances.

Aside from the clusters we optimized the geometry of a CNT armchair (5,5) (length and width, 15 and 7 Å, respectively). Combining Ti<sub>3</sub> and Ti<sub>4</sub> with the CNT we created two new inclusion compounds Ti<sub>3</sub>@CNT and Ti<sub>4</sub>@CNT that also went trough geometry optimization process. Figure 4 illustrate the addition of the cluster Ti<sub>n</sub> to the center of mass of the CNT creating the inclusion compound Ti<sub>n</sub>@CNT.

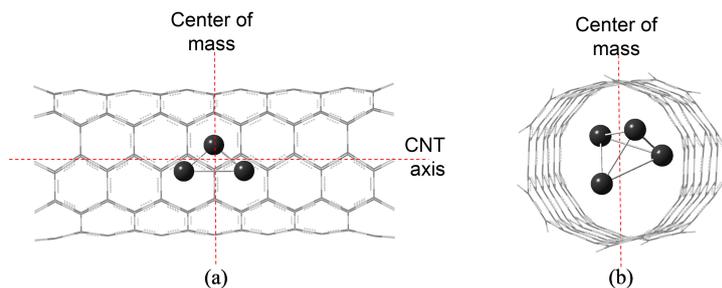


Figure 4: Initial orientation of the clusters used to create  $\text{Ti}_3\text{@CNT}$  (a) and  $\text{Ti}_4\text{@CNT}$  (b) inclusion compound.

After optimization of the inclusion compound geometries, it is observed that the cluster has moved from the center to the edges of the CNT, as seen in figure 5.

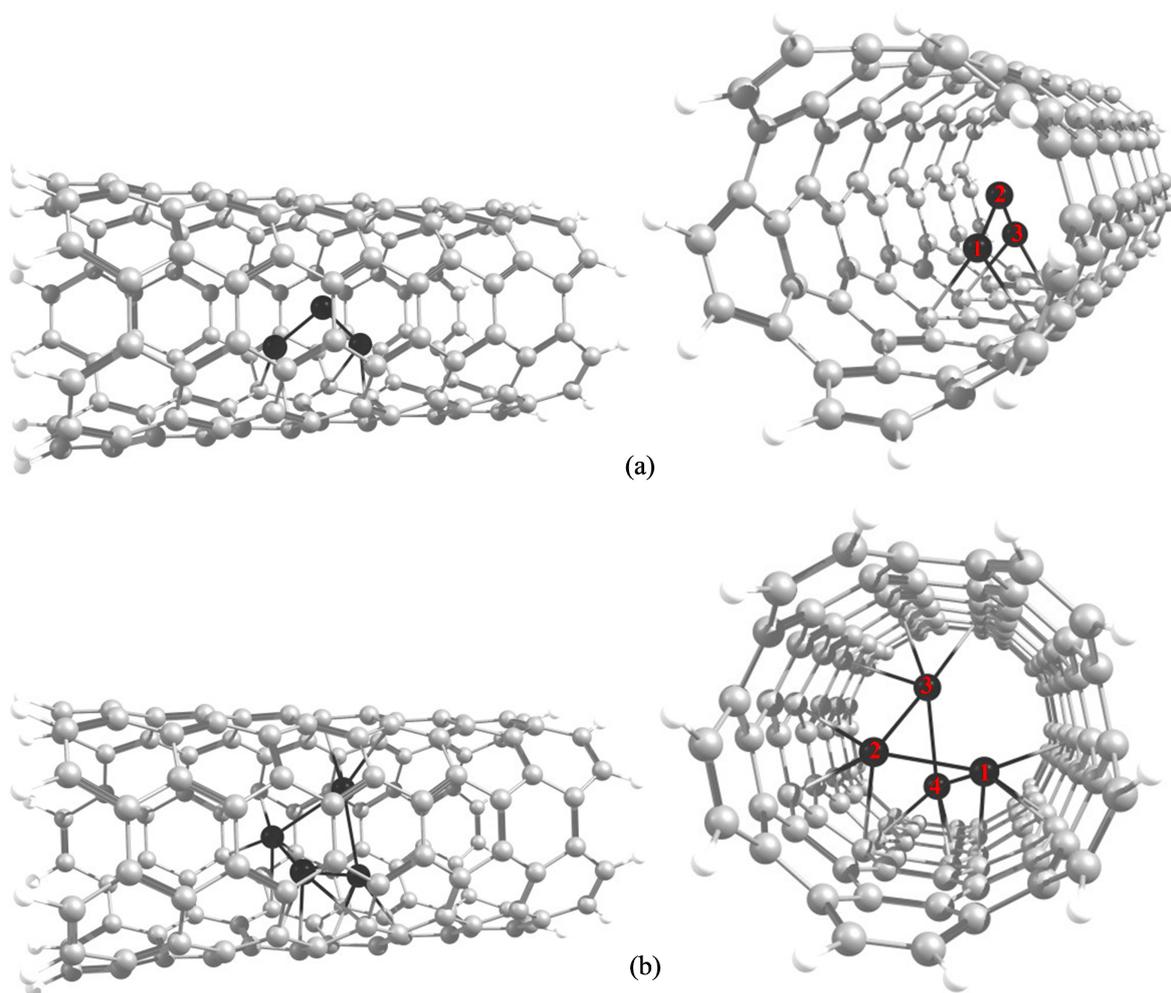
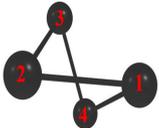


Figure 5: Optimized geometries of the inclusion compounds  $\text{Ti}_3\text{@CNT}$  (a) and  $\text{Ti}_4\text{@CNT}$  (b) at level B3LYP/6-31G/DEF2-TZVP.

Table 3 summarizes the bond lengths and angles associated with the cluster before and after inclusion. We can affirm that there was no change in the structure of the  $\text{Ti}_3$  cluster, since its bond length and angular distances underwent

depressible changes. In contrast Ti4 had its bond lengths considerably increased, with its spatial arrangement slightly affected, since its dihedral angle varies only 5 degrees compared to the isolated cluster.

Table 3: Parâmetros estruturais calculados para os clusters de titânio isolados e seus valores nas respectivas geometrias otimizadas dos compostos de inclusão  $Ti_n@NTC$  formados. As distâncias de ligação  $d$  são dadas em Å e os ângulos  $\theta$  e  $\angle$  são dados em graus.

Clusters	d(Ti1-Ti2)	d(Ti1-Ti3)	d(Ti2-Ti3)	d(Ti1-Ti2-Ti3)	
	1,85 (1,87)	1,85 (1,86)	2,79 (2,80)	97 (98)	
	d(Ti1-Ti2)	d(Ti2-Ti3)	d(Ti3-Ti4)	d(Ti1-Ti4)	d(Ti1-Ti2-Ti3-Ti4)
	2,35 (2,75)	2,35 (2,75)	2,35 (2,76)	2,35 (2,70)	57 (62)

\*Valores entre parênteses para os compostos de inclusão.

In order to understand the reactivity of the  $Ti_n@CNT$  compounds studied, as well as the influence of the cluster on the electronic properties of the nanotube, we can get a good insight by looking at the frontier orbitals HOMO and LUMO from the isolated CNT and compare with the inclusion compounds.

Figure 6a shows a uniform distribution of the isolated CNT HOMO orbital, indicating a regular electronic delocalization along the tube surface, as expected for an armchair (5,5) nanotube with metallic character [26]. After formation of the inclusion compounds, it was observed that the distribution of the HOMO orbital is concentrated in the region of greater proximity of the cluster in relation to the wall of the CNT (central region), as shown in Figures 6b-c. The higher concentration of the LUMO orbital in the  $Ti_3$  cluster in the  $Ti_3@CNT$  compound (Figure 6b) may be indicative of greater local reactivity of the inclusion compound with electron donor systems. Despite the shorter distance between the monomers in the  $Ti_4@NTC$  compound, a uniform distribution of the LUMO orbital can be observed along the tube wall suggesting an enlargement of the reactivity surface area of the compound with electron donating systems. The value of Gap ( $E_{LUMO}-E_{HOMO}$ ) calculated for the isolated CNT is approximately 1.36 eV, a result consistent with Gap values lower than 3.0 eV expected for metallic nanocomposites. After formation of the inclusion compounds, the gap calculated decreased significantly to 0.71 eV ( $Ti_3@CNT$ ) and 0.98 eV ( $Ti_4@CNT$ ) indicating an increase in the metallic character of the system.

The increase of the total dipole moment ( $\mu T$ ) can be considered as an important physical property for the determination of the magnitude of the structural electronic asymmetry in compounds with a high degree of electronic delocalization. The electronic asymmetry is one of the factors responsible for increasing the frequency of signal transmission in electronic and optical nanodevices [27–29]. It was observed that the  $\mu T$  value of the inclusion compounds increased significantly over the calculated value for the isolated CNT. The  $\mu T$  value ranges from  $1.1 \times 10^{-3}$  Debye in the CNT alone to approximately 2.6 Debye and 0.9 Debye in the compounds  $Ti_3@CNT$  and  $Ti_4@CNT$ , respectively. This result is in good agreement with the distribution of calculated boundary orbitals for the inclusion compounds studied. The variations found for the electronic properties discussed above can characterize these functionalized carbon nanocomposites as potential constituents of new materials with more efficient electrochemical properties [17, 30, 31].

Raman spectra is a well established tool for characterizing structural properties of carbon nanotubes. Through this technique, it is possible to infer qualitative information regarding the relative amount of impurities in the material, damages and/or structural disorders, as well as quantitative data such as the diameter of the CNT obtained through the Radial Breathing Mode (RBM) response of the tube. In this sense, the DFT spectra (Figure 7) and the Raman bands (Table 4) of the  $Ti_n@CNT$  compounds were calculated to characterize the disturbances caused in the CNT geometry influenced by the  $Ti_n$  adsorbed clusters in the cavity of the tube.

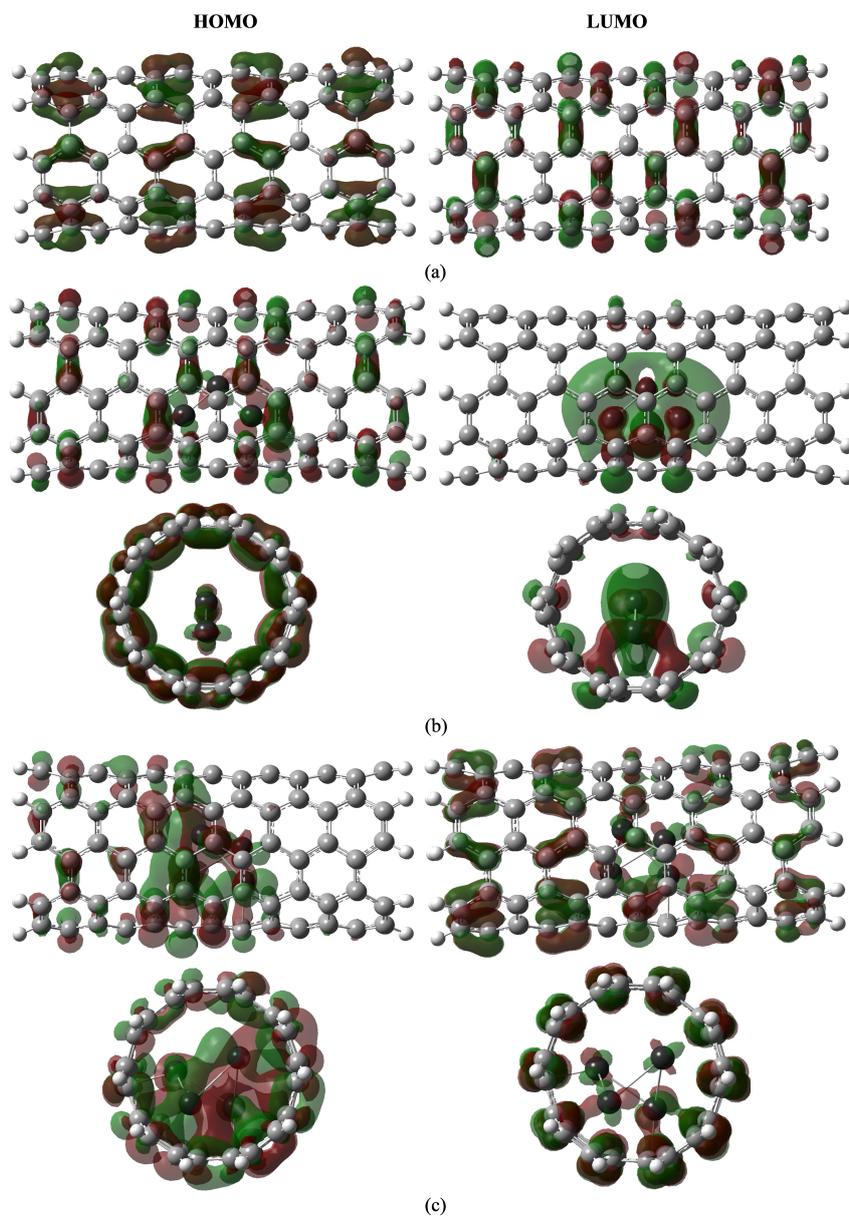
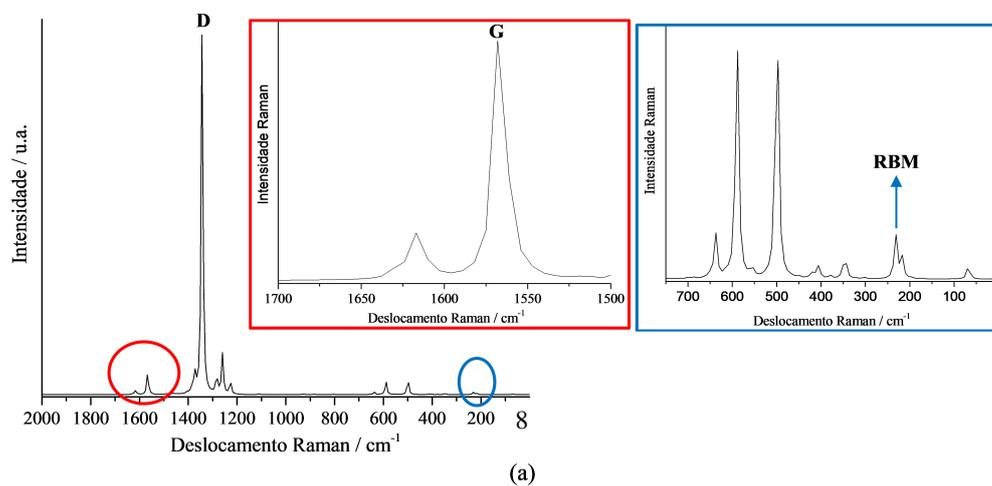


Figure 6: HOMO and LUMO for CNT (a),  $Ti_3$  (b), and  $Ti_4$  (c).



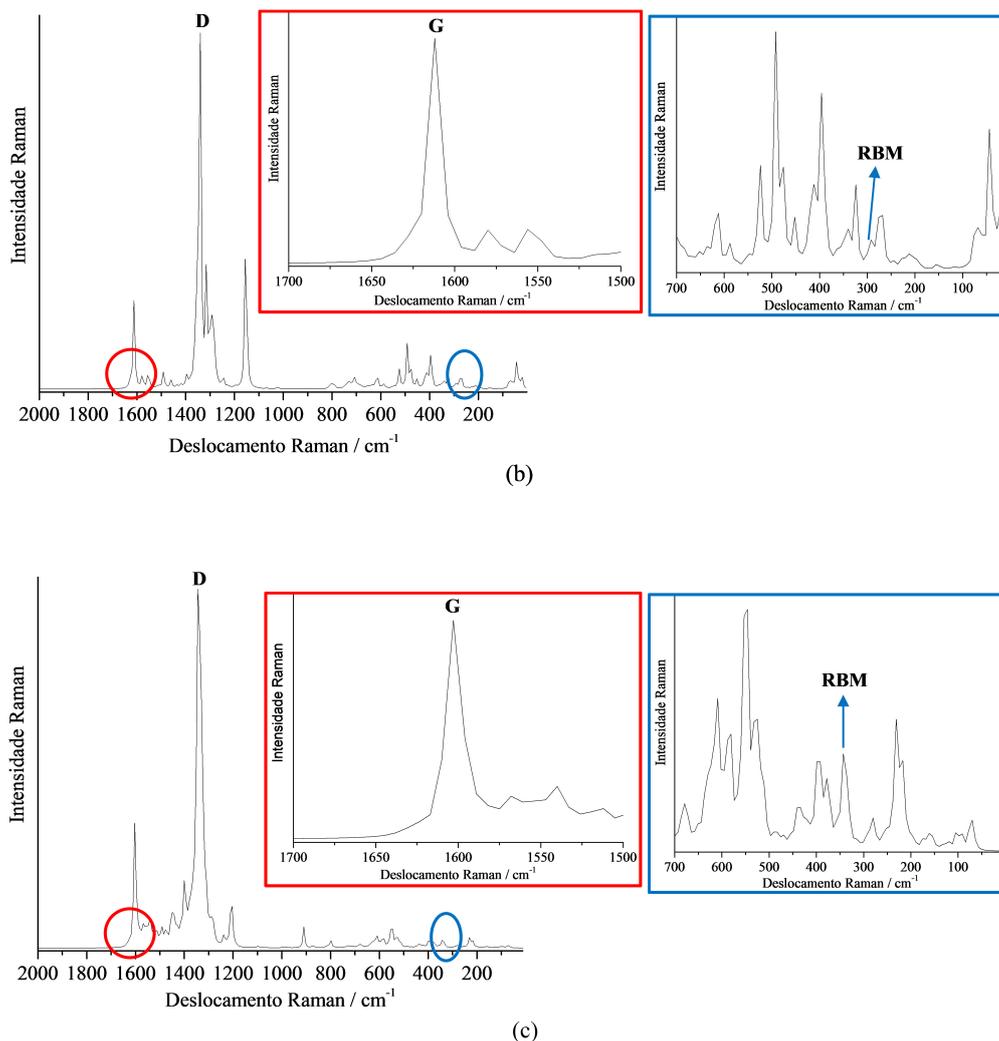


Figure 7: Raman spectra for the isolated CNT (a),  $\text{Ti}_3$ @CNT (b) and  $\text{Ti}_4$ @CNT (c).

Figure 7 shows the three main regions of the Raman spectra of the isolated nanotube and the inclusion compounds formed with the clusters, are: Region I ( $100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ ) related to RBM modes, which represents the movement of the carbon atoms in a radial direction of the tube; region II ( $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ) that represents peaks of structural disorder, called the D-band and region III ( $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ) assigned to the G-band of CNT, representing longitudinal movements of the hexagonal carbon network in the direction of the axis of the nanotube. Table 4 shows that the bands calculated for the isolated nanotube are very close to their respective experimental values. After formation of the inclusion compounds, it is observed that the G and RBM bands are strongly shifted to regions of higher energy in the spectrum. This is an indication of the greater proximity of the  $\text{Ti}_n$  clusters to the inner wall of the tube, which strongly affects the typical CNT bands (higher G-band intensities can be observed in Figures 7b-c). In the model of nanotube used in this study, the region of defect or disorder is represented by the carbon atoms at the open ends of the tube which have had their full valency through covalent C-H bonds.

Comparing the calculated D bands, it is noted that the band intensity calculated for the isolated CNT is slightly affected after the formation of the inclusion compounds, these Raman bands are slightly shifted to the lower energy region,  $9\text{ cm}^{-1}$  and  $29\text{ cm}^{-1}$ , when the compounds  $\text{Ti}_3$ @CNT and  $\text{Ti}_4$ @CNT are formed respectively. The distance between the hosted cluster and the region of the tube affected is responsible for the small structural disturbance observed in the region equivalent of the D band. A common tool used in theoretical and experimental work is the ratio between bands G and D intensities ( $I_G/I_D$ ) to characterize the structural perturbation of functionalized carbon nanotubes. The reduction of the ( $I_G/I_D$ ) ratio is related to the decrease in the structural regularity of the tubes, i.e. a decrease in sample integrity in

relation to the number of defects in the graphite crystalline structure of the CNT. The last column of Table 4 shows that the ( $I_G/I_D$ ) ratio decreases from 0.5 (isolated CNT) to 0.45 ( $Ti_3@CNT$ ) and 0.16 ( $Ti_4@CNT$ ), therefore, the  $Ti_4$  cluster causes a higher structural disorder on the nanotube.

Table 4: Calculated frequencies ( $cm^{-1}$ ) and main bands of Raman spectra of the CNT and inclusion compounds  $Ti_n@CNT$ . Experimental values [32] for CNT in parenthesis.

Structure	G band	D band	RBM	$I_G/I_D$
CNT	1567 (1585)	1374 (1327)	231 (219)	0.50
$Ti_3@CNT$	1613	1365	341	0.45
$Ti_4@CNT$	1605	1345	343	0.16

## 4 Conclusion

In this work we presented a new approach on generating new nanoclusters using genetic algorithm coupled with GAMESS and it provided great initial structures that were already close to the final refined structure eliminating most of the guess work, however, with the price of expending extra computational time. Our clusters are in a general good agreement with previously reported works, with the exception of  $Ti_9$ , and it showed that with our methodology, their ground state has a higher multiplicity than expected, probably due to optimizations without symmetry restrictions and having a global minima surrounded by multiples local minimas. The possibility existing interchangeable multiplicities for the same structure was briefly discussed as a result of a low energy difference between some clusters.

The inclusion compound  $Ti_3@CNT$  as much interaction with the carbon nanotube as the  $Ti_4@CNT$  so it would require an atom in molecule (AIM) calculation to determine if the interaction of  $Ti_3$  with the nanotube is purely electrostatic or not. We found that  $Ti_4$  caused some structural and electronic changes that indicates that  $Ti_4@CNT$  is more metallic. For next studies we would like to explore the interaction of the CNT with bigger clusters in higher spin multiplicities and other types of interaction such as external interaction or adding more than one cluster to the carbon nanotube.

## 5 References

### References

- [1] J. Zhao. Geometric and electronic properties of titanium clusters studied by ultrasoft pseudopotential. *Solid State Commun.*, 118(1):157–161, 2001.
- [2] M. Castro. Structural and electronic properties of small titanium clusters: A density functional theory and anion photoelectron spectroscopy study. *J. Chem. Phys.*, 118(5):2116–2123, 2003.
- [3] M. Salazar. Stable Tin( $n=2-15$ ) Clusters and Their Geometries: DFT calculations. *J. Phys. Chem. A.*, 110(34):10274–10278, 2006.
- [4] J. Du. Structures of the small Tin ( $n = 2-5$ ) clusters: A DFT study. *J. M. Struc. THEOCHEM*, 817(1):47–53, 2007.
- [5] J. Medina. Structural, energetic and magnetic properties of small Tin ( $n = 2-13$ ) clusters: a density functional study. *Eur. Phys. J. B*, 76(3):427–433, 2010.
- [6] A. V. Verkhovtsev. Benchmarking of classical force fields by ab initio calculations of atomic clusters: Ti and Ni–Ti case. *Comput. Theor. Chem.*, 1021(1):101–108, 2013.
- [7] Zhaofeng Wua Ning Xu Houqian Sun, Yun Ren. Density functional calculation of the growth, electronic and bonding properties of titanium clusters  $Ti_n$  ( $n = 2-20$ ). *Comput. Theor. Chem.*, 1062(1):74–83, 2015.
- [8] T. Lazauskas, A. A. Sokol, J. Buckeridge, C. R. A. Catlow, S. G. E. T. Escher, D. Mora-Fonz M. R. Farrow, V. W. Blum, T. M. Phaahla, H. R. Chauke, P. E. Ngoepe, and S. M. Woodley. Thermodynamically accessible titanium clusters  $TiN$ ,  $N = 2-32$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20(1):13962–13973, 2018.
- [9] Leonardo A. De Souza, Camila A.S. Nogueira, Juliana F. Lopes, Hélio F. Dos Santos, and Wagner B. De Almeida. Dft study of cisplatin@carbon nanohorns complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 129:71 – 83, 2013.
- [10] F Valencia, A H Romero, E Hernández, M Terrones, and H Terrones. Theoretical characterization of several models of nanoporous carbon. *New Journal of Physics*, 5:123–123, sep 2003.

- [11] Kefu Fu, Weijie Huang, Yi Lin, Donghui Zhang, Timothy W Hanks, Apparao M Rao, and Sun Yaping. Functionalization of carbon nanotubes with bovine serum albumin in homogeneous aqueous solution. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2:457–61, 11 2002.
- [12] Jing Kong, Nathan R. Franklin, Chongwu Zhou, Michael G. Chapline, Shu Peng, Kyeongjae Cho, and Hongjie Dai. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 287(5453):622–625, 2000.
- [13] Jing Li, Yijiang Lu, Qi Ye, Martin Cinke, Jie Han, and M. Meyyappan. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection. *Nano Letters*, 3(7):929–933, 2003.
- [14] Anchal Srivastava, O.N. Srivastava, S Talapatra, Robert Vajtai, and P M Ajayan. Carbon nanotube filters. *Nature materials*, 3:610–4, 10 2004.
- [15] H.L. Zhuang, G.P. Zheng, and A.K. Soh. Interactions between transition metals and defective carbon nanotubes. *Computational Materials Science*, 43(4):823 – 828, 2008.
- [16] Thilo Zoberbier, Thomas W. Chamberlain, Johannes Biskupek, Navaratnarajah Kuganathan, Soeren Eyhusen, Elena Bichoutskaia, Ute Kaiser, and Andrei N. Khlobystov. Interactions and reactions of transition metal clusters with the interior of single-walled carbon nanotubes imaged at the atomic scale. *Journal of the American Chemical Society*, 134(6):3073–3079, 2012. PMID: 22263637.
- [17] Ich C Tran, Roberto Felix, Marcus Baer, Lothar Weinhardt, Yufeng Zhang, and Clemens Heske. Oxidation of titanium-decorated single-walled carbon nanotubes and subsequent reduction by lithium. *Journal of the American Chemical Society*, 132:5789–92, 03 2010.
- [18] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boats, S. T. Elbert, M. S. Gorgon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, and J. Montgomery, Jr. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, 14:1347, 1993.
- [19] F. Neese. The orca program system. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2:73–78, 2012.
- [20] F. Neese. Software update: the orca program system, version 4.0. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 8:1327, 2017.
- [21] F. T. Silva, B. R. L. Galv ao, G. P. Voga, M. X. Silva, D. D. C. Rodrigues, and J. C. Belchior. Exploring the mp2 energy surface of nanoalloy clusters with a genetic algorithm: Application to sodium-potassium. *cpl*, 639:135–141, 2015.
- [22] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [23] A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98:5648–5652, 1993.
- [24] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, Jan 1988.
- [25] Mats Doverstål, Lars Karlsson, Bo Lindgren, and Ulf Sassenberg. The 3du-x3dg band system of jet-cooled ti2. *Chemical Physics Letters*, 270(3):273 – 277, 1997.
- [26] S.K. Smart, A.I. Cassady, G.Q. Lu, and D.J. Martin. The biocompatibility of carbon nanotubes. *Carbon*, 44(6):1034 – 1047, 2006. Toxicology of Carbon Nanomaterials.
- [27] Leonardo A. De Souza, Antônio M. Da Silva, Geórgia M.A. Junqueira, Ana Cláudia M. Carvalho, and Hélio F. Dos Santos. Theoretical study of structure and non-linear optical properties of zn(ii) porphyrin adsorbed on carbon nanotubes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 959(1):92 – 100, 2010.
- [28] Ana E. De A. Machado, Leonardo A. De Souza, Hélio F. Dos Santos, and Wagner B. De Almeida. Donor–acceptor diethynylsilane oligomers: A second-order nonlinear optical material. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(19):1410–1419, 2011.
- [29] Antonio Setaro, Mohsen Adeli, Mareen Glaeske, Daniel Przyrembel, Timo Bisswanger, Georgy Gordeev, Federica Maschietto, Abbas Faghani, Beate Paulus, Martin Weinelt, Raul Arenal, Rainer Haag, and Stephanie Reich. Preserving pi-conjugation in covalently functionalized carbon nanotubes for optoelectronic applications. *Nature Communications*, 8:14281, 01 2017.
- [30] Marco G. Crestani, Anne K. Hickey, Xinfeng Gao, Balazs Pinter, Vincent N. Cavaliere, Jun-Ichi Ito, Chun-Hsing Chen, and Daniel J. Mindiola. Room temperature dehydrogenation of ethane, propane, linear alkanes c4–c8, and some cyclic alkanes by titanium–carbon multiple bonds. *Journal of the American Chemical Society*, 135(39):14754–14767, 2013. PMID: 23981228.