

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**POP-GRAFENO COMO POTENCIAL SENSOR
PARA DETECÇÃO DE MOLÉCULAS DE GÁS O₂: UM
ESTUDO DFT**

DAVID ANDERSON FERREIRA MARTINS

ORIENTADOR: PROF. DR. ANTONIO DE MACEDO FILHO

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. KLEUTON A. LOPES LIMA

Teresina – PI
2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**POP-GRAFENO COMO POTENCIAL SENSOR
PARA A DETECÇÃO DE MOLÉCULAS DE GÁS O₂:
UM ESTUDO DFT**

DAVID ANDERSON FERREIRA MARTINS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química Computacional

Orientador: Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho

Coorientador: Prof. Dr. Kleuton Antunes Lopes Lima

Teresina – PI

2023

POP-GRAFENO COMO POTENCIAL SENSOR PARA DETECÇÃO DE MOLÉCULAS DE GÁS O₂: UM ESTUDO DFT

DAVID ANDERSON FERREIRA MARTINS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química Computacional

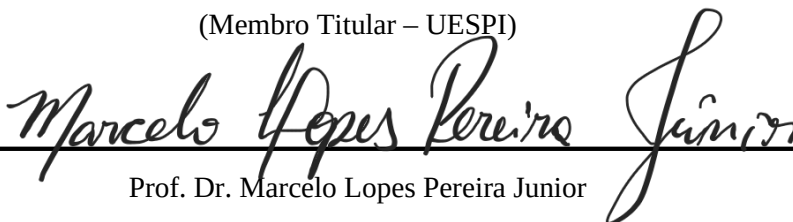
Aprovado em 26 de abril de 2023.

Membros da Banca:



Prof. Dr. Antonio de Macedo Filho
(Presidente da Banca – UESPI)

Prof. Dr. Evandro Paulo Soares Martins
(Membro Titular – UESPI)



Prof. Dr. Marcelo Lopes Pereira Junior
(Membro Titular – UnB)

Prof. Dr(a). Tayroni Francisco de Alencar Alves
(Membro Suplente – UFPI)

Teresina – PI

2023

Dedicatória

Dedico esse trabalho a minha amada mãe, Anna Elisa Ferreira Martins, por toda sua garra e dedicação a criar e educar seus filhos, a senhora é um exemplo.

AGRADECIMENTOS

- ❖ Agradeço primeiramente a Deus, toda honra e toda glória sejam dadas sempre a Ele.
- ❖ Agradeço imensamente aos meus orientadores, professor doutor Antonio de Macedo Filho e Kleuton Antunes Lopes Lima por toda ajuda e dedicação durante minha caminhada nesse mestrado, vocês foram essenciais para a realização desse projeto.
- ❖ Aos meus colegas de turma que compartilharam tantas experiências e conhecimentos nesse período de mestrado e assim puderam contribuir significativamente com a construção desse trabalho.
- ❖ A meus familiares e amigos pelo grande apoio e incentivo a não desistir desse projeto mesmo com inúmeras dificuldades.
- ❖ A Thiana Magalhães Vilar, minha amada namorada, obrigado por toda ajuda e por ter estado comigo na realização desse projeto.
- ❖ A PPGQ, GERATEC, FAPEPI, CAPES, CNPq e UESPI pela oportunidade concedida de realizar esse mestrado que hoje tenho a oportunidade de concluir.
- ❖ Agradeço a meus queridos professores, obrigado por cada conhecimento compartilhado e por toda paciência e dedicação ao tirarem minhas dúvidas, pelo esmero de vocês em repassar o grande conhecimento que possuem e assim contribuírem substancialmente na minha formação, serei eternamente grato.

“O homem que não se decide a cultivar o hábito de pensar, perde o maior prazer da vida.”

(Thomas Edison).

RESUMO

MARTINS, D.A.F. **POP-grafeno como um potencial sensor para a detecção de moléculas de gás O₂:Um estudo DFT** 2023. 88 p. Dissertação de Mestrado em Química – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

O POP-grafeno é um material bidimensional à base de carbono com anéis pentagonais e octogonais fundidos. Como o grafeno, ele exibe um gap metálico e uma boa estabilidade térmica, dinâmica e mecânica. Nesta dissertação, apresenta-se um estudo teórico sobre a dopagem de folhas de POP-grafeno com átomos de platina (Pt) e silício (Si) para promover alterações nas suas características estruturais, eletrônicas e adsorptivas de moléculas de gás oxigênio (O₂), com base na chamada abordagem da teoria do funcional densidade (DFT), empregando a aproximação de gradiente generalizado. Os resultados dos cálculos de DFT mostram um pequeno desprendimento dividindo a banda de condução e a banda de valência para os materiais dopados com os átomos de Pt e Si. Os resultados mostraram que as folhas de POP-grafeno puras e dopadas têm uma grande capacidade de adsorver moléculas de gás O₂, com energias de adsorção que variam de -0,57 eV a -0,59 eV (fisissorção). Nestes casos, os anéis octogonais desempenham um papel dominante no mecanismo de adsorção. A dopagem de um átomo de Pt e Si aumentaram a adsorção de O₂ em áreas próximas aos anéis octogonais, resultando em energias de adsorção variando de -1,13 eV a -2,56 eV (quimissorção). Os resultados demonstram ainda que a interação do POP-grafeno com as vacâncias pode alterar as propriedades eletrônicas deste antes da difusão do gás O₂.

Palavras-chave: Materiais 2D, Alótropo de Carbono, Adsorção de O₂, POP-grafeno, Teoria do Funcional Densidade

Abstract

POP-graphene is a two-dimensional carbon-based material with fused pentagonal and octagonal rings. Like graphene, it exhibits a metallic gap and good thermal, dynamic, and mechanical stability. In this dissertation, a theoretical study is presented on the doping of POP-graphene sheets with platinum (Pt) and silicon (Si) atoms to promote changes in their incorporated, electronic and adsorptive characteristics of oxygen gas (O_2) emission, based on the density functional theory (DFT) approach, employing a generalized gradient approach. The results of the DFT calculations show a small detachment dividing the conduction band and the valence band for materials doped with Pt and Si atoms. The results admired that pure and doped POP-graphene sheets have a great capacity to adsorb O_2 gas emission, with adsorption energies ranging from -0.57 eV to -0.59 eV (physisorption). In these cases, the octagonal rings play a dominant role in the adsorption mechanism. The doping of a Pt and Si atom increased the O_2 adsorption in areas close to the octagonal rings, generated at adsorption energies ranging from -1.13 eV to -2.56 eV (chemisorption). The results show that the interaction of POP-graphene with vacancies can change the electronic properties of POP-graphene before the diffusion of O_2 gas.

Keywords: 2D Materials, Carbon Allotrope, O_2 Adsorption, POP-graphene, Density Functional Theory.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1.** Imagens de MEV e resultados de testes fotocatalíticos do corante AM dos microcristais de Ag_3PO_4 com morfologias esféricas (vermelho) e nanocristais de Ag_3PO_4 com morfologias poliédrica (azul) e irregulares (verde).
- Figura 2.2.** Esquema de ocupação das bandas de energia eletrônica em: (a) e (b) metais; (c) semicondutor e (d) isolantes.
- Figura 2.3.** Hibridizações para o átomo de Carbono: (a) hibridização sp , (b) hibridização sp^2 e (c) hibridização sp^3 .
- Figura 2.4.** Materiais à base de carbono comumente aplicados, incluindo (a) negros de carbono (micro/mesoporoso), (b) carvão (moldado por compressão), (c) carvão ativado, (d) fulereno (0D), (e) NTC de parede única (1D), (f) NTC de paredes múltiplas (1D), (g) grafeno (2D) e (h) grafite (3D).
- Figura 2.5.** Esquema representativo para a metodologia de obtenção do carvão ativado oriundo das sementes de palmas.
- Figura 2.6.** Morfologia das partículas de ZnO/NTCs (a), relação entre valores de band gap vs. carregamento de NTCs (b) e eficiência fotocatalítica dos compósitos na degradação do AM (c).
- Figura 2.7.** Esquema representativo da obtenção de partículas de ferro suportada em grafite para aplicação foto-Fenton de decomposição do corante rodamina B.
- Figura 2.8.** Esquema representativa da obtenção de eletrodo a base de grafite modificado com NiCl_2 para aplicações em processos de geração de hidrogênio.
- Figura 2.9.** Rede em forma de favo de mel na estrutura do grafeno (a) e esquema de uma única folha suspensa de grafeno (b).
- Figura 2.10.** Grafeno esfoliado micromecanicamente. Imagens ópticas de grafite fino (a) e grafeno de poucas camadas e grafeno de camada única em uma camada de SiO_2 (b) de aproximadamente 300 nm.
- Figura 2.11.** Esquema representativo dos eletrodos a base perovskita e grafeno (a) e de neimina de polietileno e grafeno (b).
- Figura 2.12.** Configuração atômica de (a) penta-grafeno, (b) Ψ -grafeno, (c) POP-grafeno, (d) net-W e (e) grafeno.
- Figura 2.13.** Mapas de adsorção de várias variantes do grafeno. (a) grafeno sem defeito, (b) grafeno com único defeito de vacância, (c) grafeno com defeito de Stone-Wales, (d) grafeno com limite simétrico do grão e (e) POP-grafeno.
- Figura 2.14.** (a) supercélula (2×1) de uma folha de POP-grafeno. As letras indicam os possíveis locais de adsorção de Li. (b) A vista superior e lateral de uma folha de POP-grafeno com doze átomos de Li adsorvidos com base em correções vdW. As

bolas de coloração púrpura e cinza representam os átomos de lítio e carbono, respectivamente.

Figura 2.15. Número de publicações por ano com o termo "Quantum Computer"

Figura 2.16. Fluxograma da Aproximação de Born-Oppernheimer.

Figura 2.17. Fluxograma comparando os algoritmos de cálculos entre os métodos Hartree – Fock e Teoria do Funcional da Densidade. 9

Figura 3.1. A configuração inicial das simulações representada esquematicamente: (a) vista superior da monocamada de PopG e (b) O painel esquerdo e direito representam a orientação horizontal (H) e vertical (V) da molécula de O₂ em relação a monocamada de PopG.

Figura 4.1. Este painel mostra átomos de carbono (cor cinza escuro), platina (cor cinza) e silício (cor salmão). Vista superior (a) e lateral (b) do cristal de POP-grafeno não dopado. A vista superior e lateral do cristal de POP-grafeno dopado com átomos de Pt são mostrados em (c), (e), (g) e (i); e dopados com átomos Si em (d), (f), (h) e (j).

Figura 4.2. Estrutura de banda electrónica Kohn-Sham dos cristais de POP-grafenos não dopados e dopados ao longo do caminho de alta simetria Γ -X-G- Γ : (a) Popg, (b) Popg@(Pt/C1), (c) Popg@(Pt/C2), (d) Popg@(Si/C1) e (e) Popg@(Si/C2).

Figura 4.3. Densidade total de estados (DOS) para POP-grafeno não dopado e dopados com Pt (a) e Si (b).

Figura 4.4. Cálculos da densidade eletrônica parcial dos estados (PDOS), com a sua contribuição parcial para os orbitais dos átomos de Pt e Si.

Figura 4.5. Mapas da função de localização de elétrons do POP-grafeno.

Figura 4.6. A configuração otimizada para os casos primitivos é esquematicamente representada na Figura (a) para Popg@O₂-V e na Figura (b) para Popg@O₂-H. No código de cores, as esferas vermelha e cinzenta representam átomos de oxigénio e de carbono. As ligações C-C são denotadas por linhas cinzas. A configuração com menor energia de adsorção é realçada com um retângulo vermelho.

Figura 4.7. As configurações otimizadas para caixas com platina, nomeadas de Popg-C1/Pt@O₂-H, Popg-C2/Pt@O₂-H, Popg-C1/Pt@O₂-V e Popg-C2/Pt@O₂-V, estão esquematicamente representadas em (a), (b), (c) e (d), respectivamente. O código de cor nos esquemas denota os átomos de oxigénio, carbono e platina com esferas vermelhas, cinzentas e azuis, respectivamente. As ligações C-C são representadas pelas linhas cinzas, enquanto a configuração com a menor energia de adsorção é realçada por um retângulo vermelho.

Figura 4.8. (a-d) mostram representações esquemáticas das configurações otimizadas para os estojos revestidos a silicone: Popg-C1/Si@O₂-H, Popg-C2/Si@O₂-H, Popg-C1/Si@O₂-V e Popg-C2/Si@O₂-V, respectivamente. No código de cores, os átomos de oxigénio, carbono e silício são representados por esferas vermelhas, cinzentas e amarelas, respectivamente, enquanto as ligações C-C são mostradas

como linhas cinzas. A configuração com a menor energia de adsorção é realçada por um retângulo vermelho.

Figura 4.9. (a) e (b) mostram representações esquemáticas das configurações otimizadas para os casos de vacância: Popg-DEF/@O₂-H e Popg-DEF@O₂-V, respectivamente. No código de cores utilizado, os átomos de oxigênio e carbono são representados por vermelho e cinza, respectivamente, enquanto as ligações C-C são representadas por linhas cinzentas.

Figura 4.10. A estrutura da banda eletrônica e a sua densidade projetada de estados (PDOS) são exibidas para os seguintes casos: (a) Popg@O₂-H, (b) Popg-C1/Pt@O₂-H, (c) Popg-C2/Si@O₂-V e (d) Popg-DEF@O₂-V. As orbitais atômicas de valência consideradas em cada caso são indicadas na etiqueta do painel e o nível Fermi é representado por uma linha vermelha tracejada.

Figura 4.11. Representação esquemática da distribuição espacial da carga do HOMO e LUMO para os quatro casos: (a) Popg@O₂-H, (b) Popg-C1/Pt@O₂-H, (c) Popg-C2/Si@O₂-V e (d) Popg-DEF@O₂-V. O esquema de cores usa verde e vermelho para representar HOMO e LUMO, respectivamente, enquanto a cor prata representa os átomos de carbono/ ligação C-C. Os retângulos vermelhos nestes esquemas realçam os casos com menores energias de adsorção.

Figura 4.12. Mapas de energia de adsorção para quatro casos: (a) Popg@O₂-H, (b) Popg-DEF@O₂-V, (c) Popg-C1/Pt@O₂-H, e (d) Popg-C1/Si@O₂-V. As cores indicam os valores da energia de adsorção, com o preto e branco representando valores mais altos e mais baixos, respectivamente.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Comparação entre os diferentes parâmetros usados nos métodos de esfoliação (a) e DQV (b).

Tabela 4.1. Propriedades estruturais do cristal de POP-grafeno dopado e não dopado com átomos de Pt e Si.

Tabela 4.2. Propriedades estruturais do cristal POP-grafeno não dopado e dopado com átomos de Pt e Si.

Tabela 4.3. Cálculos das energias de adsorção (E_{ads} em eV), tempo de recuperação (τ em segundos), distância de equilíbrio (d em Å) e transferência de carga (Q_t) de adsorção de O_2 em monocamadas de Popg puro, dopados e com capacidade de preenchimento de vagas.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D – Unidimensional

2D – Bidimensional

3D – Tridimensional

Å – Angstrom (Unidade de medida de comprimento)

Ag₃PO₄ – Fosfato de prata

AM – Azul de metileno

APW - *Augmented Plane Waves* (Ondas Planas Aumentadas)

Be – Átomos de berílio

BN – Nitreto de boro

C – Átomos de carbono

Cr – Átomos de cromo

DFT – *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional de Densidade)

DOS – *Density of States* (Densidade de estados)

DQV – Deposição química de vapor

E_{ads} – Energia de adsorção

ELF – *Electron Location Function* (Função de localização de eletrônica)

FP – Feltro de grafite

Ga – Átomos de gálio

GGA – *Generalized Gradient*

Approximation (Aproximação de Gradiente Generalizado)

GPIL – Grafeno porosos induzido por laser

Gt C – Gigatoneladas de carbono

H₂ – Gás hidrogênio

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio

In₂O₃ – Trióxido de índio

LED – *light emitting diode* (Diodos emissor de luz)

Li – Átomos de lítio

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Mg – Átomos de magnésio

MoSe₂ – Disseleneto de molibdênio

NH₃ – Amônia

Ni(OH)₂ – Hidróxido de níquel (II)

NiCl₂ – Cloreto de níquel

nm – nanômetros

NP – Neimina de polietileno

NTCs – Nanotubos de carbono

rGO-S – Óxido de grafeno reduzido dopado com enxofre

PAN – Poliacrilonitrilo

PBE - *Perdew-Burle-Ernzerhof*

PCE – Eficiência de conversão de energia

PDOS – *Partial Density of States* (Densidade parcial de estados)

PopG - POP-grafeno

Pt – Átomos de Platina

QE – *Quantum Espresso* (software Espresso Quântico)

SCF - *Self-consistent field theory* (Teoria de campo autoconsistente)

Si – Átomos de silício

Sm₂O₃ – Óxido de samário

SnO₂ – Dióxido de estânio

TiO₂ – Dióxido de Titânio

TS – Tkatchenko–Scheffler

V – Átomos de vanádio

ZnO – Óxido de zinco

Γ – Zona de Brillouin

μm – Micrometros

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

- 1.1 Apresentação
- 1.2 Objetivo geral
- 1.3 Objetivos específicos

CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO

- 2.1 Nanotecnologia e a Indústria de semicondutores
- 2.2 Carbono e seus Alotrópicos
- 2.3 POP-grafeno
- 2.4 Aplicação de materiais a base de carbono na Adsorção de Gases
- 2.5 Química Quântica Computacional Teórica
 - 2.5.1 Aproximação de Born-Oppernheimer
 - 2.5.2 Método “Hartree-Fock” (HF)
 - 2.5.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)
 - 2.5.4 Aplicações da DFT

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA

- 3.1 Abordagem computacional

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

- 4.1 Propriedades estruturais
- 4.2 Propriedades eletrônicas
- 4.3 Aplicação do POP-grafeno

CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

- 5.1 Conclusão

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

Atualmente, o carbono tem atraído muita atenção nas áreas de Ciência e Tecnologia, uma vez que esse elemento pode se organizar em estruturas alotrópicas com propriedades peculiares, como estabilidade térmica, mecânica e dinâmica (WANG; YANG; CHEN; RUCKENSTEIN, 2018). Alguns dos alotrópicos do carbono mais conhecidos são o grafeno (BOEHM, H.-P.; CLAUSS, A.; FISCHER, G.; HOFMANN, U., 1962), o fulereno (KROTO, 2023) e os nanotubos de carbono (NTC) (NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D. *et al.*, 2004). Contudo, existem ainda uma variedade de alotrópicos de carbono que podem ser usados como base para o desenvolvimento de novos materiais com diferentes propriedades e que, conseqüentemente, podem ser destinados a novas aplicações potenciais.

Nesse sentido, podemos citar alguns materiais bidimensionais (2D) à base de carbono, como o penta-grafeno (DEBBICHI; ALHODAIB, 2022; LIMA; JÚNIOR; MONTEIRO; RONCARATTI *et al.*, 2021), fagrafeno (WANG; ZHOU; ZHANG; ZHU *et al.*, 2015), Ψ -grafeno (LI; WANG; JENA, 2017), fograpeno (FAN; LI; CHEN, 2017) e o POP-grafeno (CHEN, J. H.; AUTÈS, G.; ALEM, N.; GARGIULO, F. *et al.*, 2014; WANG; YANG; CHEN; RUCKENSTEIN, 2018). Estudos teóricos envolvendo a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), revelaram que o POP-grafeno possui propriedades metálicas, baixa energia e estabilidade dinâmica, térmica e mecânica. Além disso, esse material apresenta excelente condutividade, tornando-se um promissor material anódico para baterias Li-ion (WANG; YANG; CHEN; RUCKENSTEIN, 2018).

Os materiais semicondutores, que favorecem desde a indústria eletrônica/tecnológica até os setores ambientais, assim como os condutores, também têm se mostrado bastante interessantes e atraído atenção da comunidade científica para o desenvolvimento de novos estudos experimentais e teóricos (LEE; KIM, 2011; LIU, 1993). Pesquisas de caráter teórico

sobre o uso de técnicas como a docagem e dopagem em materiais semicondutores, visando compreender e potencializar as características desses materiais, tais como as propriedades estruturais, eletrônicas/ópticas, morfológicas, texturais, fotocatalíticas e antimicrobianas, são fundamentais para o desenvolvimento de futuras abordagens experimentais (ABBASI, 2019; BALAKRISHNAN; PRAGATHISWARAN; THANIKASALAM; MOHANTA *et al.*, 2022; IKRAM; ASLAM; HAIDER; NAZ *et al.*, 2021; MORADI; NOEI; PEYGHAN, 2013; PALANKOVSKI; KAIBLINGER-GRUJIN; SELBERHERR, 1999; RAD; SHABESTARI; MOHSENI; AGHOUI, 2016; RAZA; HASSAN; IKRAM; NAZ *et al.*, 2021).

Park *et al.* (2013), por exemplo, realizaram dopagem em grafeno com nanopartículas de óxido de manganês por meio de um método eletroquímico, que resultou no controle da energia de banda proibida ou “*band gap*” da estrutura. O estudo partiu de um material condutor que, por dopagem, tornou-se semicondutor (PARK; ZHAO; LEE; WHANG *et al.*, 2013). Nair *et al.* (2022) realizaram um levantamento sobre o estreitamento da *band gap* em dióxido de titânio (TiO₂) (NAIR; GUMMALURI; MATHAM; C, 2022). Os autores afirmam que a dopagem e co-dopagem com metais e não metais são altamente eficazes no estreitamento da *band gap*, pois a dopagem promove a formação de contínuos estados intermediários de energia entre a *band gap*, reduzindo efetivamente a sua distância (BAO; XU, 2019). Em complemento, Khatun *et al.* (2019) também evidenciaram anteriormente um ajuste na distância entre as bandas, por meio de distorções promovidas na rede estrutural do TiO₂ dopado com V e Ga, que possuem raio iônico e estados de valência diferentes (KHATUN; ANITA; AMIN; SEN, 2019).

A DFT foi recentemente implementada para investigar as características da *band gap* de materiais obtidos por meio de dopagem (PANDA; SINGHA; PANDA; TRIPATHY *et al.*, 2022). Assim, Ma (2015) estudou a modulação da *band gap* e o armazenamento de hidrogênio com folhas de BN dopadas com Cr. Os resultados do estudo apontaram que com o aumento da dopagem com átomos de Cr, a *band gap* da folha de BN dopada diminui (MA, 2015).

Semelhantemente, Su *et al.* (2009) utilizaram também a abordagem dos primeiros princípios baseada na DFT para avaliar a estrutura eletrônica do tipo wurtzita do cristal de óxido de zinco (ZnO) co-dopado com átomos de Be e Mg. Eles mostraram que, em comparação com o ZnO puro, a parte inferior da banda de condução move-se para a região de alta energia (tornando-se mais estreita) e a banda de valência quase não é alterada. Como resultado, a *band gap* torna-se mais proeminente do que no ZnO puro (SU; SI; HOU; KONG *et al.*, 2009). Outros efeitos também são relatados, além daqueles envolvendo as propriedades eletrônicas e estruturais, em resposta ao processo de dopagem (GORKAN; ÇALLIOĞLU; DEMIRCI;

AKTÜRK *et al.*, 2022; LIU; CHENG; LI; JIA *et al.*, 2021; ONISHI, 2010; SU; SI; HOU; KONG *et al.*, 2009).

O POP-grafeno pode apresentar ainda, como consequência dessas modificações, uma camada bastante ativa que é adequada para certas aplicações, como adsorção de gases (POPOV; DENG; GEHRINGER; HOEC, 2020; WANG; YANG; CHEN; RUCKENSTEIN, 2018; ÁLVAREZ-ZAPATERO; HERRERO; LEBON; GALLEGÓ *et al.*, 2021). As simulações da DFT e de dinâmica molecular (DM) podem ser conduzidas para investigar as propriedades de adsorção de hidrogênio (POPOV; DENG; GEHRINGER; HOEC, 2020). Resultados sobre essa abordagem revelam que a 77 K, o POP-grafeno tem uma absorção gravimétrica de H₂ moderadamente mais elevada do que o grafeno. Além disso, verificou-se que a absorção superior de POP-grafeno se deve principalmente à sua maior área superficial por átomo de carbono, tornando-o geometricamente favorável em relação ao grafeno (POPOV; DENG; GEHRINGER; HOEC, 2020).

Outro estudo buscou explorar a capacidade de armazenamento de hidrogênio em Pop-grafeno modificado com átomos de lítio (ÁLVAREZ-ZAPATERO; HERRERO; LEBON; GALLEGÓ *et al.*, 2021). Os resultados indicaram que as folhas de Pop-grafeno decoradas com Li podem se ligar até quatro moléculas de H₂ por unidade de célula, com uma energia de adsorção média entre a fisissorção e a quimissorção atômica. Estas propriedades sugerem que o armazenamento reversível de hidrogênio a temperaturas e pressões moderadas poderia ser possível [16]. As descobertas relatadas nas referências (POPOV; DENG; GEHRINGER; HOEC, 2020; WANG; YANG; CHEN; RUCKENSTEIN, 2018; ÁLVAREZ-ZAPATERO; HERRERO; LEBON; GALLEGÓ *et al.*, 2021) despertaram interesse em investigar a capacidade dos sistemas Pop-grafeno para adsorver e armazenar moléculas de O₂, um complexo que ainda não foi largamente estudado.

Dessa forma, este trabalho investiga as formas não dopada e dopada do cristal de POP-grafeno com átomos de platina (Pt) e silício (Si), para a adsorção de O₂. Inicialmente, foram implementadas abordagens computacionais através do método DFT (HOENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965). Em seguida, empregou-se a aproximação de gradiente generalizado (GGA) com funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) para calcular a energia de troca e correlação de elétrons (GRIMME, 2006; KRESSE, G.; JOUBERT, D., 1999; PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) para otimizar a geometria da célula unitária para cada cristal em consideração. Por fim, as estruturas otimizadas possibilitaram a obtenção de suas propriedades estruturais e eletrônicas, conforme será demonstrado nas seções a seguir.

1.2 Objetivo geral

Verificar o potencial do POP-grafeno como um sensor de gás para a detecção de moléculas de O_2 .

1.3 Objetivos específicos

- Determinar as propriedades estruturais do pop-grafeno dopado com Si e Pt como também puro ao adsorver uma molécula de O_2 verticalmente e horizontalmente.
- Determinar as propriedades eletrônicas pop-grafeno dopado com Si e Pt como também puro ao adsorver uma molécula de O_2 verticalmente e horizontalmente.
- Determinar as energias de adsorção para cada sistema de adsorção com pop-grafeno, afim de descobrir qual conformação é mais promissora para esse fim.

Capítulo 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Nanotecnologia e a Indústria de semicondutores

A Nanociência, dentre as várias definições existentes, é o campo da Ciência que estuda os princípios fundamentais de moléculas e estruturas com uma dimensão entre 1 e 100 nm (CADIOLI; SALLA, 2006). De acordo com Toma e Araki (2005), nano - significa “anão” em grego, sendo um prefixo usado na notação científica, utilizado para expressar um bilionésimo (10^{-9}). Um nanômetro (nm) equivale a 10^{-9} , ou seja, um bilionésimo de metro (TOMA; ARAKI, 2007). Nesse contexto, a nanotecnologia seria a aplicação destas moléculas e nanoestruturas em dispositivos nanométricos (MARTINS; IPT, 2009).

Os materiais nanométricos embora sendo compostos pelo mesmo elemento químico se comportam de forma distintas, em relação as suas partículas em tamanhos maiores (macro, micro ou sub-micro). Essa diferença pode ser observada em características como as cores desses materiais, em suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas, morfológicas, fotocatalíticas, termodinâmicas, de condutividade, entre outras (SELVAM; KUMAR; KENNEDY; VIJAYA, 2011; SIMÕES; RICCARDI; CAVALCANTE; GONZALEZ *et al.*, 2008; SOSA; NOGUEZ; BARRERA, 2003; YACAMÁN; ASCENCIO; LIU; GARDEA-TORRESDEY, 2001). Portanto, o tamanho da partícula é de suma importância porque muda a natureza das interações das forças entre as moléculas do material e, assim, muda os impactos que estes processos ou produtos nanotecnológicos têm junto ao meio ambiente, a saúde humana e a sociedade como um todo (MARTINS; IPT, 2009).

A exemplo dessa situação, tem-se a Figura 2.1 que exhibe imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de microcristais e nanocristais de fosfato de prata (Ag_3PO_4), um material semicondutor bastante usado pela indústria, assim como os resultados de testes fotocatalíticos direcionados à fotodegradação do corante azul de metileno (AM). Os estudos realizados por Wang *et al.* (2015), mostram que as partículas poliédricas de Ag_3PO_4 em microescala (1 a 2 μm) possuem propriedades fotocatalíticas mais promissoras para a fotodegradação do AM, em relação aos nanocristais esféricos e de formatos irregulares

(WANG; WANG; HAO; LUO, 2015). Esses resultados sustentam a ideia de que uma mudança na escala de tamanho dos materiais semicondutores promove variações em suas propriedades.

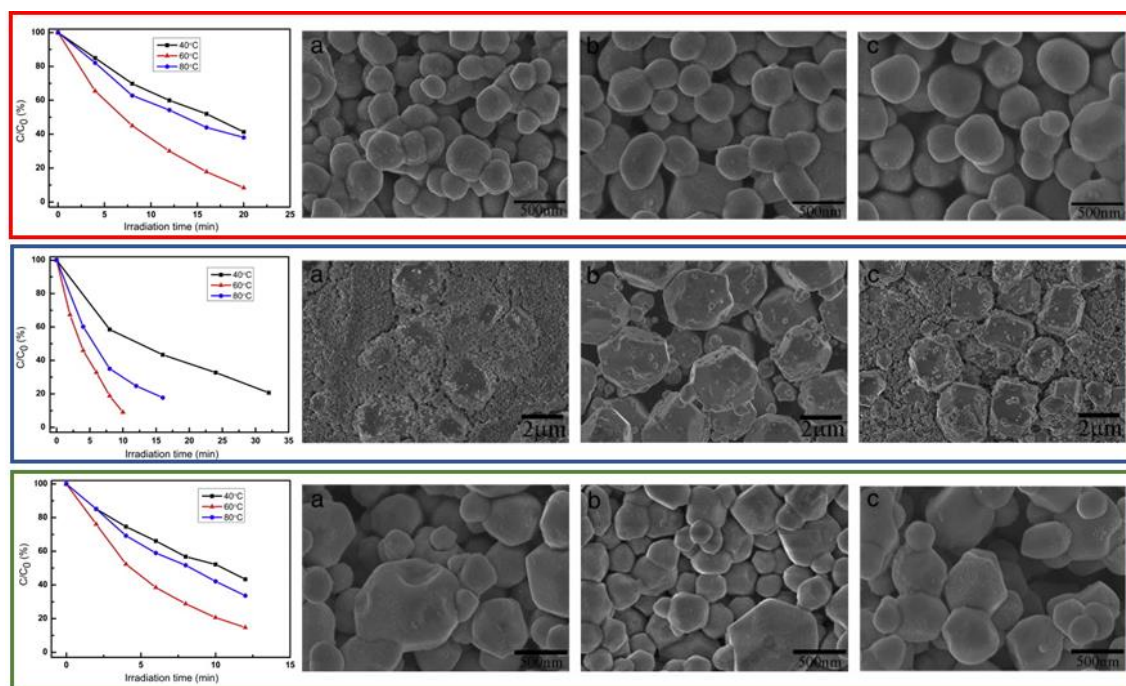


Figura 2.1. Imagens de MEV e resultados de testes fotocatalíticos do corante AM dos microcristais de Ag_3PO_4 com morfologias esféricas (linha vermelho) e nanocristais de Ag_3PO_4 com morfologias poliédrica (linha azul) e irregulares (linha verde).

Fonte: Adaptado de (WANG; WANG; HAO; LUO, 2015).

Nesse sentido, dentre os diversos setores que usam materiais nanométricos e a nanotecnologia como foco de investimento, as indústrias de eletrônicos possuem forte influência no mercado com o uso de materiais semicondutores (SHIMIZU; EGASHIRA, 1999). Os semicondutores são materiais que apresentam condutividade elétrica intermediária entre os metais e os isolantes, e mecanismo de condução diferenciado dos metais (ZARBIN, 2007). A Figura 2.2 apresenta um esquema de bandas representativo para os materiais semicondutores.

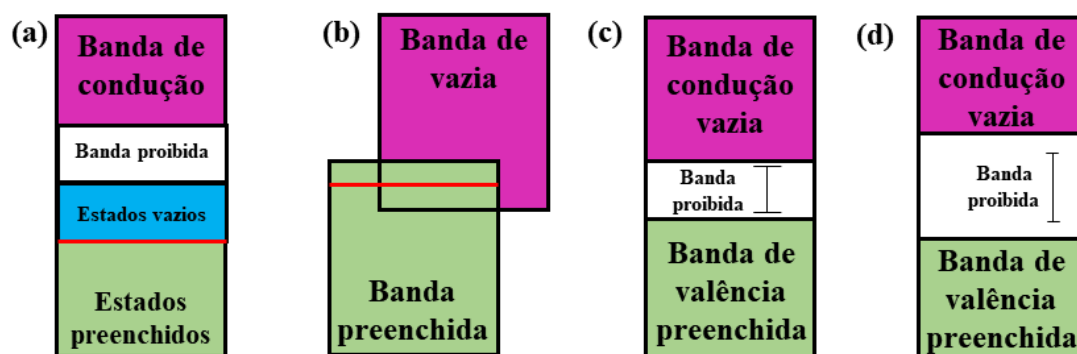


Figura 2.2. Esquema de ocupação das bandas de energia eletrônica em: (a) e (b) metais; (c) semicondutor e (d) isolantes.

Fonte: Adaptado de (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2002).

Observa-se na Figura 2.2 (c-d) que o perfil das bandas para os materiais isolantes e semicondutores são bem parecidas e que a diferença entre eles se dá pela distância entre as bandas de condução vazia e a de valência preenchida (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2002). É de suma importância estudar essas características, uma vez que os elétrons se localizam na banda inferior (em seu estado de menor energia) e ao passo que o material é submetido a radiação (luz, infravermelho etc.), esses elétrons são excitados para a banda de maior energia. Nesse processo, quanto menor a distância entre as bandas, mais fácil e favorável se torna o processo de excitação eletrônica e ativação desse material (TAO; SHI; ZENG; ZHAO *et al.*, 2020). Com isso, diferentes semicondutores são empregados em distintos processos industriais, dependendo apenas da necessidade do processo e principalmente, das características do semicondutor.

As aplicações desses compostos vão desde a produção de dispositivos de detecção de gases (CO_2 , CO , H_2 , O_2 , O_3 , NH_3 , etc.) (GARZELLA; COMINI; TEMPESTI; FRIGERI *et al.*, 2000; GEDAM; PADOLE; RITHE; CHAUDHARI, 2009; NIKOLIC; MILOVANOVIC; VASILJEVIC; STAMENKOVIC; PADVI; MOHOLKAR; PRASAD; N.R.PRASAD, 2021; RAJU; LI, 2022; RIGHETTONI; AMANN; PRATSINIS, 2015; ROMBACH; BIERWAGEN; PAPADOGIANNI; MISCHO *et al.*, 2015), ureia (AHMAD; KIM, 2022; WU; CHENG; LAI; PAN, 2009), cores (SANG; HU; ZOU; KOIDE *et al.*, 2013; XIAOYUE; HSIAO; CHODAVARAPU; TITUS *et al.*, 2006), confecção de diodos emissores de luz (LED) (RAHMAN, 2019; ROGACH; GAPONIK; LUPTON; BERTONI *et al.*, 2008), circuitos integrados (ZHENG; ZHANG; SONG; FENG *et al.*, 2021; ZHU; WEN; ALJARB; XUE *et al.*,

2021), entre outros. Além disso, tais materiais são usados em grande escala para produção de energia limpa, como o hidrogênio (H_2) (LI; ZHANG, 2010; ZHANG; LEI; CAO; HU *et al.*, 2021), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (JIANG; ZHANG; ZHANG; CHENG *et al.*, 2022; ZENG; LIU; HU; ZHANG, 2021), Amônia (NH_3) (MANI; RAYAPPAN, 2015; VU; SAKAR; DO, 2018), e assim por diante.

Os semicondutores a base de óxidos metálicos são alguns dos materiais mais empregados nesses processos citados anteriormente, podendo ser citados aqui o ZnO, TiO_2 , dióxido de estânio (SnO_2), óxido de samário (Sm_2O_3), disseleneto de molibdênio ($MoSe_2$) e trióxido de índio (In_2O_3). Entram nessa lista também os materiais a base de carbono, que são considerados uma fonte de materiais compósitos leves de alta resistência e versáteis, como o fulereno (KROTO, 2023), nanotubos de carbono (NTC de parede simples e de parede múltipla) (NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D. *et al.*, 2004), carvão ativado, fibra de carbono, nitretos de carbono (COLOMBARI; SILVA; HOMSI; SOUZA *et al.*, 2019; DA SILVA; SILVA; XUE; LO *et al.*, 2022; TEIXEIRA; BARBOSA; TSANG; CAMARGO, 2018) e especialmente, o grafeno (BOEHM, H.-P.; CLAUSS, A.; FISCHER, G.; HOFMANN, U., 1962; LIU; BAO; WANG, 2022; NAG; MITRA; MUKHOPADHYAY, 2018; V; R; S; KHAN *et al.*, 2022).

2.2 Carbono e seus Alotrópicos

O carbono é o sexto elemento químico da tabela periódica mais abundante no universo, sendo notável por várias razões (KAMRAN; HEO; LEE; PARK, 2019). A Terra, por exemplo, possui uma biosfera composta por cerca de 550 gigatoneladas de carbono (Gt C), um elemento considerável único e versátil, capaz de formar uma variedade de *designs* em nanoescala. Pesquisas mais recentes estimaram que a quantidade total de carbono no planeta esteja em um intervalo de 990 partes por milhão a de 6.400 partes por milhão (BAR-ON; PHILLIPS; MILO, 2018). Além disso, sugere-se que o núcleo da Terra – que inclui tanto o núcleo externo quanto o interno – contém de 93% a 95% do carbono do planeta (BAJGAIN; MOOKHERJEE; DASGUPTA, 2021).

Para exemplificar a versatilidade do carbono, basta compará-lo com outros elementos como o hidrogênio, oxigênio, entre outros elementos que realizam no máximo uma ou duas ligações a outros elementos. No caso do carbono, este pode se combinar com até quatro outros átomos e gerar uma gama de diferentes estruturas químicas, fato que está diretamente associado às suas diferentes formas de hibridização como mostrado na Figura 2.3 (BANHART, 2019).

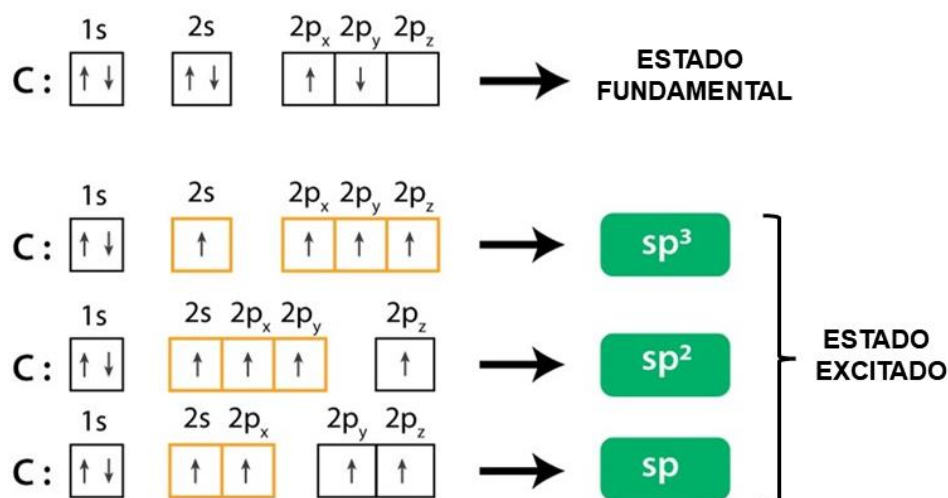


Figura 2.3. Hibridizações para o átomo de Carbono: (a) hibridização sp , (b) hibridização sp^2 e (c) hibridização sp^3 .

Fonte: Adaptado de (LEAL; MOITA NETO; LIMA; FEITOSA, 2010).

O carbono possui uma configuração eletrônica no estado fundamental de $1s^2 2s^2 2p^2$, em que o orbital $1s^2$ possui dois elétrons que são fortemente ligados ao núcleo, assim, não participando de ligações químicas com outros átomos. Os orbitais $2s^2$ e $2p^2$ possuem os 4 elétrons restantes e estão localizados na camada de valência do átomo, de forma que possibilitam a participação deles em ligações químicas com outros átomos, podendo formar estruturas complexas ou participando de ligações covalentes com outros átomos de carbono, formando diferentes estruturas alotrópicas do carbono, que são dependentes da mistura do orbital s com um, dois ou três orbitais do tipo p . Assim, o carbono pode apresentar três formas de hibridizações que são classificadas como sp , sp^2 e sp^3 (PAURA, 2014), conforme mostrado na Figura 2.3.

Nesse contexto, quando átomos de carbono se ligam entre si, originam compósitos de carbono-carbono (C-C) que são considerados materiais leves que podem funcionar estruturalmente a temperaturas extremas (condutividade térmica de $3500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e têm propriedades superiores de choque térmico, resistência, ablação e fricção a alta velocidade (DAS; DUTTA; BALAJI; DAS *et al.*, 2022; SOLOMONS; FRYHLE, 1999). Além disso, possuem módulos elásticos baixos e resistências modulares até fibras altamente orientadas e de alto desempenho com módulos elásticos superiores a 700 GPa e resistências de 3 a 4 GPa (DAS; DUTTA; BALAJI; DAS *et al.*, 2022).

As características fundamentais do carbono despertaram grande interesse em uma variedade de aplicações, incluindo circuitos elétricos, dispositivos de radiofrequência e sensores. Atualmente, existem dois tipos de produtos à base de carbono ou materiais carbonáceos (apresentados na Figura 2.2), são eles: (i) materiais de carbono clássicos como char, carbono negro e carvões ativados; e (ii) carbonos nano estruturados como o grafite, fulerenos, NTCs e o grafeno.

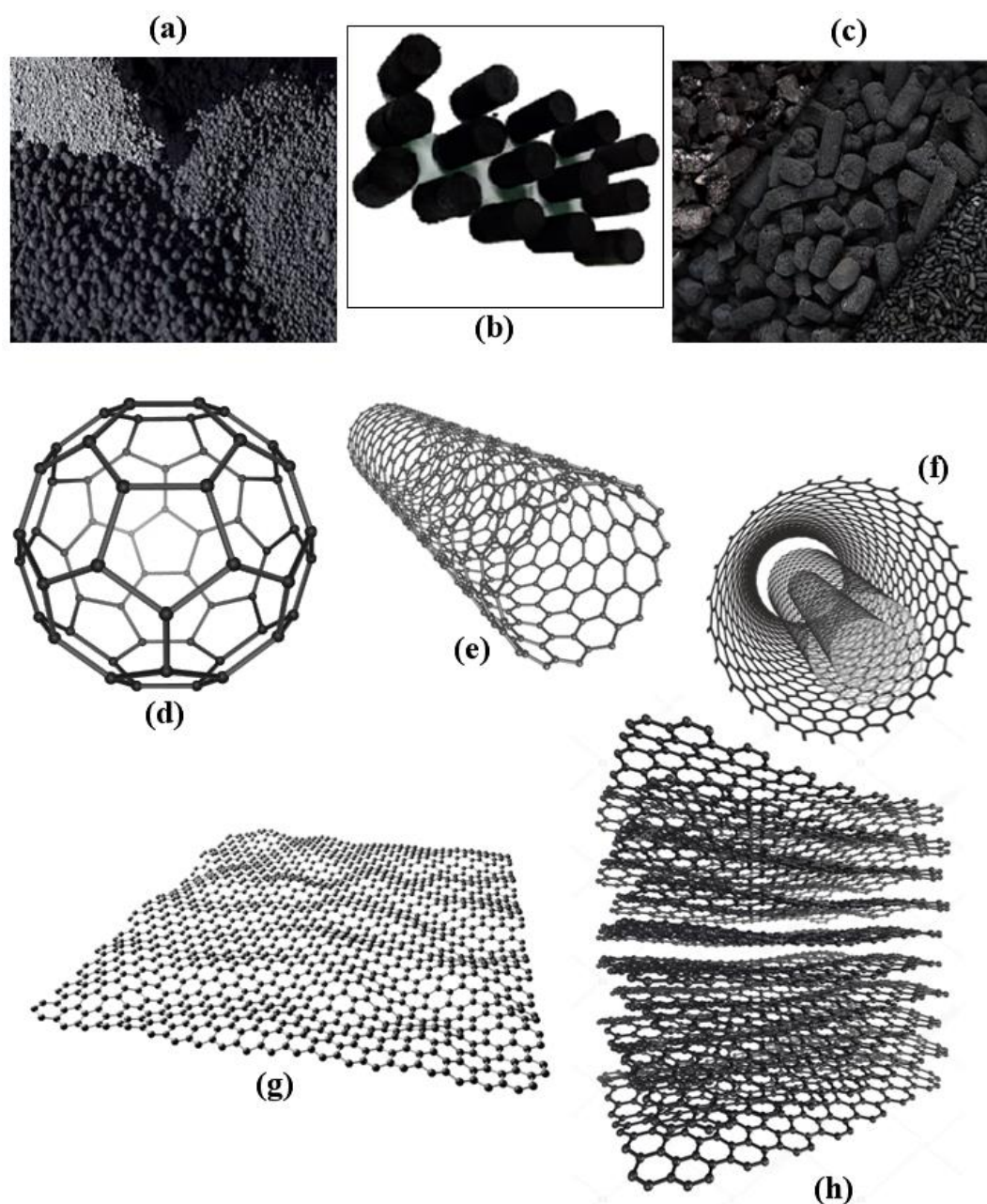


Figura 2.4. Materiais à base de carbono comumente aplicados, incluindo (a) negros de carbono (micro/mesoporoso), (b) carvão (moldado por compressão), (c) carvão ativado,

(d) fulereno (0D), (e) NTC de parede única (1D), (f) NTC de paredes múltiplas (1D), (g) grafeno (2D) e (h) grafite (3D).

Fonte: Adaptado de (HARUSSANI; SAPUAN; NADEEM; RAFIN *et al.*, 2022).

Os setores de nanotecnologia avançada e de produção de dispositivos de energia renovável necessitam de materiais de carbono nanoestruturados, devido às suas características intrínsecas, como: elevadas áreas de superfície específica, alta condutividade elétrica, alta resistência mecânica e boa estabilidade térmica. Assim, uma variedade de materiais à base de carbono tem sido investigada como principais compostos de eletrodos, adsorventes eficazes e materiais de armazenamento de hidrogênio (WEI; AKINWOLEMIWA; YU; HU *et al.*, 2019).

Velo-Gala *et al.* (2013) realizou estudos fotocatalíticos diretos para a remoção de diatrizoato com o uso de carvão ativado. Foi demonstrado que a utilização de carvão comercial Witco exerceu o maior efeito sinérgico na remoção do diatrizoato pelo sistema UV/carvão ativado, com uma contribuição sinérgica >53% após o primeiro minuto de tratamento (VELO-GALA; LÓPEZ-PENÁLVER; SÁNCHEZ-POLO; RIVERA-UTRILLA, 2013). Esse material também foi extensamente empregado em processos de adsorção de metais pesados, como níquel, cobre e chumbo (ONUNDI; MAMUN; KHATIB; AHMED, 2010); captura de CO₂ (MUKHERJEE; OKOLIE; ABDELRASOUL; NIU *et al.*, 2019) e também na remoção de flúor (BAKHTA; SADAOU; BOUAZIZI; SAMIR *et al.*, 2022).

Nesse mesmo contexto, Alazmi (2022) obteve carvão ativado com elevada área superficial a partir de sementes de palmas, de acordo com o fluxograma da Figura 2.3. O estudo comprovou que esse carvão ativado é facilmente usado como supercapacitor, com excelente capacitância específica de 294,9 F g⁻¹ a uma densidade de corrente de 01 A g⁻¹ com boa capacidade de taxa (93,1%) e estabilidade cíclica superior (retenção de 97,36% após 10.000 ciclos). Assim, o material pode ser uma maneira de reduzir a poluição ambiental causada pela semente de palma e produzir materiais ecologicamente corretos e baratos para armazenamento de energia (ALAZMI, 2022).



Figura 2.5. Esquema representativo para a metodologia de obtenção do carvão ativado oriundo das sementes de palmas.

Fonte: Adaptado de (ALAZMI, 2022).

Por outro lado, os nanotubos de carbono (NTCs) são bastante empregados como suporte para outros materiais como óxidos metálicos e base para a construções de outros materiais (DAS; DUTTA; BALAJI; DAS *et al.*, 2022). Phin, Ong e Sin (2020), realizaram estudos de ancoragem de ZnO na superfície dos NTCs. Os resultados morfológicos mostraram que o novo material combinado apresentou uma redução na agregação das partículas de ZnO na presença dos nanotubos, o que é benéfico para o sistema catalítico, como observado na Figura 2.4 (a). Além disso, a energia de *band gap* do novo material foi levemente deslocada para o azul após hibridização com NTCs (Figura 2.4 (b)). Por fim, foi mostrado no estudo que o ZnO/NTCs demonstrou uma maior atividade fotocatalítica (em relação ao ZnO puro) na degradação do AM sob irradiação da luz solar, bem como, que a eficiência dessa atividade fotocatalítica foi elevada com o aumento com da carga de NTCs, ver na Figura 2.4 (c) (PHIN; ONG; SIN, 2020).

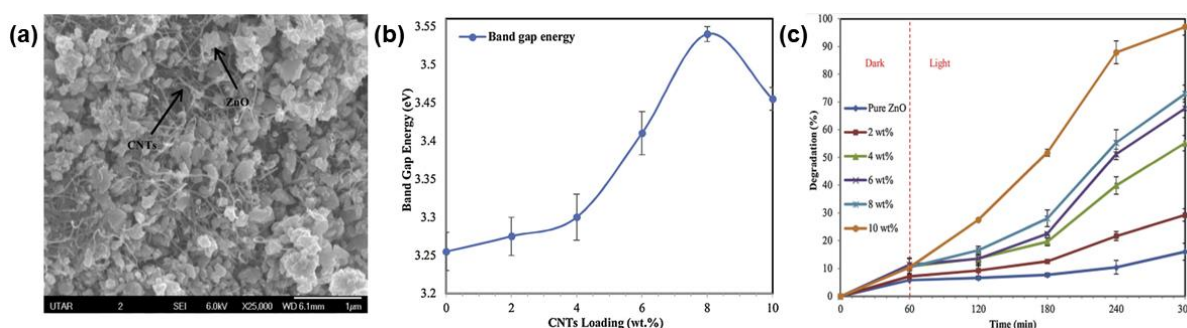


Figura 2.6. Morfologia das partículas de ZnO/NTCs (a), relação entre valores de band gap vs. carregamento de NTCs (b) e eficiência fotocatalítica dos compostos na degradação do AM (c).

Fonte: Adaptado de (PHIN; ONG; SIN, 2020).

Peng *et al.* (2015) relatou a construção de um dispositivo supercapacitor de fibra com memória de forma estruturada coaxial, preparado por NTCs alinhados em um substrato de poliuretano com memória de forma. A atividade eletroquímica apresentou estabilidade durante a deformação e recuperação do supercapacitor de fibra. Além disso, durante o desenvolvimento do supercapacitor de fibra coaxial altamente elástico, o substrato SMP atuou de forma mais eficiente do que o elástico (DENG; ZHANG; ZHAO; CHEN *et al.*, 2015). Outro exemplo da utilização de NTCs em dispositivos eletrônicos, foi o estudo desenvolvido por Faraji *et al.* (2018) na qual foi relatado a construção de um nanocompósito a base de polianilina com NTCs, como eletrodo flexível para um supercapacitor. Os resultados apontaram para um bom desempenho eletroquímico de 298 mF cm^{-2} a $0,6 \text{ mA cm}^{-2}$ com uma excelente estabilidade de 86,5% após 5000 ciclos, três vezes mais que os métodos convencionais. Esse achado foi justificado pela estrutura porosa que reduziu o comprimento do caminho difusivo do eletrólito e, assim, melhorou a cinética de transferência de elétrons no processo faradaico (FARAJI; MOHAMMADZADEH AYDISHEH, 2018).

O grafite é outro material a base de carbono que se destaca no ramo de dispositivos eletrônicos. Sun *et al.* (2022) desenvolveram filmes compostos de grafite comercial

de $25 \times 20 \text{ cm}^2$ em lotes, obtidos por um processo industrial padrão de 10 min. A alta relação custo-benefício ($S^2\sigma/\text{custo}$) de $7250 \text{ } \mu\text{W g m}^{-1} \text{ K}^{-2} \$^{-1}$ está absolutamente à frente dos materiais termoelétricos existentes. O filme composto otimizado no estudo mostrou um alto fator de potência de $94 \text{ } \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, representando o valor ideal de materiais de carbono normais desenvolvidos até o momento (SUN; SHI; LIU; WU *et al.*, 2022). Li *et al.* (2022) sintetizaram um catalisador foto-Fenton de alto desempenho, combinando nanopartículas de ferro suportadas em grafite-carbono por meio de uma abordagem de auto-redução e livre de solventes, como mostrado na Figura 2.5. Os resultados mostraram que o catalisador apresentou propriedades únicas, incluindo uma estrutura grafítica rica em defeitos, alta área superficial e uma estrutura porosa abundante resultante das propriedades inerentes do alcatrão de biomassa (LI; YANG; LIU; XIA *et al.*, 2022).

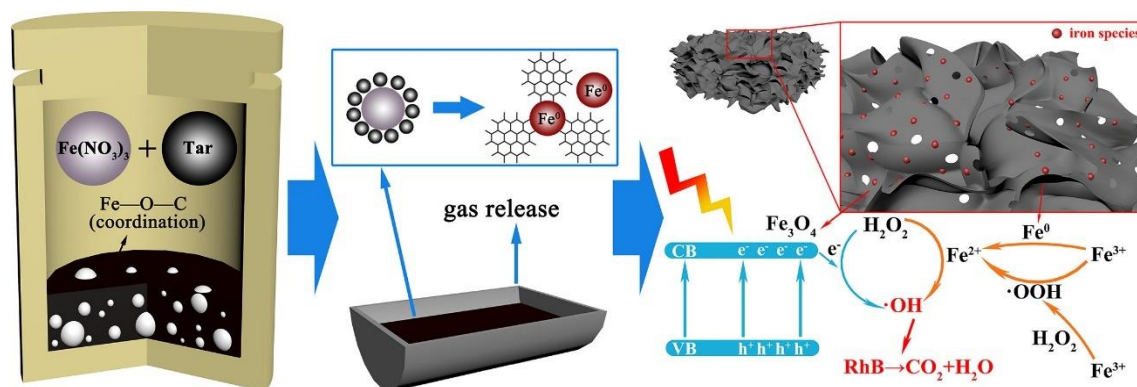


Figura 2.7. Esquema representativo da obtenção de partículas de ferro suportada em grafite para aplicação foto-Fenton de decomposição do corante rodamina B.

Fonte: Adaptado de (LI; YANG; LIU; XIA *et al.*, 2022).

Os resultados mostraram que as nanopartículas de ferro foram altamente dispersas nos catalisadores preparados e foram ancoradas de forma estável na superfície carbonácea pelo Fe-ligação C. Como consequência, o nanocatalisador apresentou a maior constante de decomposição ($91,87 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) para 20 mM de H_2O_2 e 40 mg/L do corante rodamina B pode ser completamente degradado em 2 h sob dosagem de catalisador de 1 g/L e adição de 20 mM de H_2O_2 (LI; YANG; LIU; XIA *et al.*, 2022).

Em adição, Abdelrahim *et al.* (2023) conseguiram promover a geração de hidrogênio a partir da modificação eletroquímica de feltro de grafite (FP) usando um método facilmente controlável através da varredura do potencial de +2 a -1,5 V em soluções contendo várias concentrações de NiCl_2 (ABDELRAHIM; ABD EL-MOGHNY; EL-SHAKRE; EL-DEAB, 2023), como mostrado na Figura 2.6.

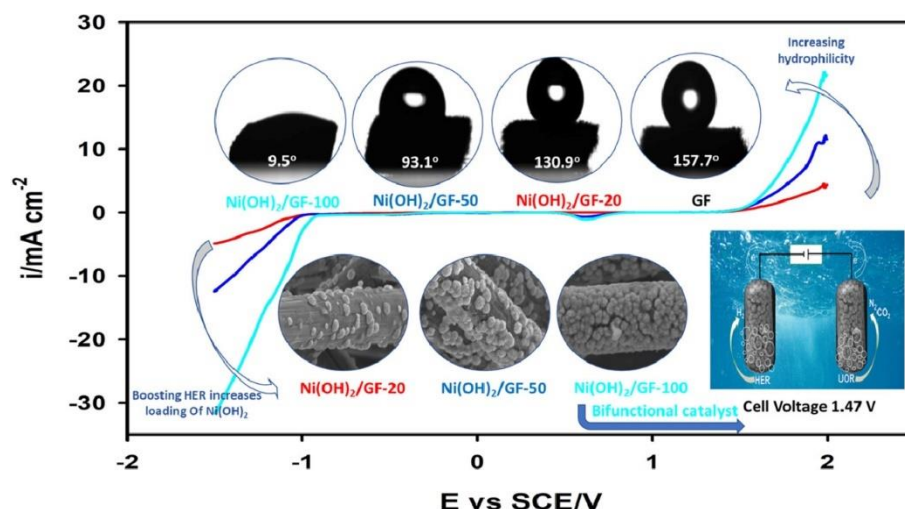


Figura 2.8. Esquema representativa da obtenção de eletrodo a base de grafite modificado com NiCl_2 para aplicações em processos de geração de hidrogênio.

Fonte: Adaptado de (ABDELRAHIM; ABD EL-MOGHNY; EL-SHAKRE; EL-DEAB, 2023).

Nesse estudo, quantidades diferentes de NiCl_2 foram usadas e resultaram no aprimoramento dos processos de oxidação anódica e deposição catódica, além da funcionalização do FP. O estudo revelou que o filme de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ depositado no FP, a partir de solução de NiCl_2 de 100 mM ($\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{GF}-100$), aumentou a reação de evolução de hidrogênio em meio alcalino derivando uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} em um baixo sobrepotencial de 69 mV que se aproxima do valor do catalisador de referência. Assim, esta abordagem se apresenta como uma rota de economia para produzir energia limpa.

Dessa maneira, percebe-se que os materiais a base de carbono podem ser empregados em uma gama de aplicações e por diferentes setores, como abordado nos estudos já citados. Contudo, é preciso destacar ainda sobre o uso de um dos principais compostos derivados desse elemento abundante, o grafeno. Para isso, dedicou-se a seção 2.3, exposta a seguir.

2.3 POP-grafeno

O grafeno é um dos compostos mais estudados e graças às suas propriedades únicas, foi chamado de “material do futuro”. Esse material é formado por uma estrutura bidimensional (2D) composta por uma única camada de átomos de carbono dispostos num padrão de malha hexagonal, onde cada átomo de carbono está ligado a três outros átomos de carbono com orbitais hibridizados sp^2 (RÜMMELI; ROCHA; ORTMANN; IBRAHIM *et al.*, 2011; YANG;

LI; LEE; NG, 2018), como mostrado na Figura 2.8. Até agora, o grafeno é considerado o nanomaterial mais fino e mais forte, com uma espessura de folha de 0,34 nm.

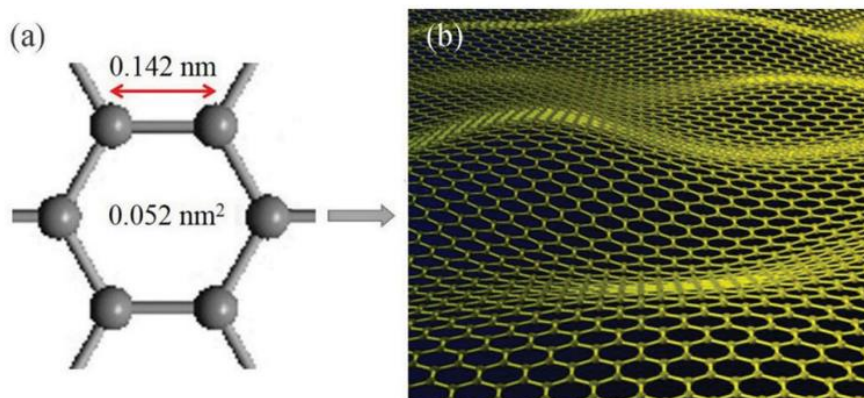


Figura 2.9. Rede em forma de favo de mel na estrutura do grafeno (a) e esquema de uma única folha suspensa de grafeno (b).

Fonte: Adaptado de (MENG; LU; LI; BYUN *et al.*, 2015).

Como mencionado, cada átomo de carbono no grafeno está ligado a três átomos de carbono adjacentes por meio de uma ligação σ . Os elétrons p restantes provavelmente formam uma ligação π com os átomos circundantes devido à sua falha em formar uma ligação, e a direção da ligação é perpendicular ao plano do grafeno. A estrutura desse material é muito estável e seu comprimento de ligação C-C é de aproximadamente 0,142 nm. A conexão entre cada átomo de carbono do grafeno é muito forte. Quando uma força externa é aplicada ao grafeno, a superfície atômica dentro dele é deformada e ainda mais dobrada para compensar a força externa. Assim, não há rearranjo e desalinhamento entre os átomos de carbono, mantendo uma estrutura consistentemente estável (YU; SISI; HAIYAN; JIE, 2020).

Desse modo, como o diamante e grafite, o grafeno é um alótropo de carbono, mas possui propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas únicas devido à sua estrutura 2D, além de ser um excelente condutor de eletricidade e calor, é também incrivelmente forte e flexível. Esse material também é transparente e pode ser facilmente funcionalizado para criar materiais à medida para aplicações específicas (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010). Desde a sua descoberta e isolamento, o grafeno vem sendo investigado afim de explorar as suas potenciais aplicações em vários campos, incluindo eletrônica, armazenamento de energia, sensores e engenharia biomédica (JIŘÍČKOVÁ; JANKOVSKÝ; SOFER; SEDMIDUBSKÝ, 2022).

Os esforços para obter o grafeno de forma fácil e replicável vem aumentando em consequência da demanda de novos estudos com foco em aplicações práticas. As etapas de diluir o grafite até chegar em um constituinte final, como o grafeno, foi um procedimento realizado em 1960 de forma involuntária, pelo microscopista eletrônico Fernandez-Moran que estava procurando por uma membrana de suporte uniforme e transparente de feixe de elétrons robusto e extraiu folhas de grafeno de tamanho milimétrico tão finas quanto 5 nm (~15 camadas) de cristais de grafite por esfoliação micromecânica (FERNANDEZMORAN, 1960). Embora esse achado não tenha se tornado um método padrão para a preparação de amostras de microscopia eletrônica, os pesquisadores da época haviam previsto várias propriedades para o grafeno.

Em 1962, camadas simples e bicamadas de óxido de grafite coloidal e sua forma parcialmente reduzida foram observadas através de microscopia eletrônica por Boehm *et al.* pela primeira vez (BOEHM, H.; CLAUSS, A.; FISCHER, G.; HOFMANN, U., 1962). Na década seguinte, foi testemunhado um crescente número de pesquisas sobre a intercalação química e esfoliação de grafite oxidado e outros materiais em camadas. Posteriormente, com a descoberta de fulerenos e nanotubos no início de 1990, houve um aumento linear no interesse em todos os tipos de materiais de carbono, especialmente nos estudos experimentais do grafeno.

Contudo, somente em 2004 que o grafeno foi isolado pelos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov na Universidade de Manchester, Reino Unido, utilizando um método chamado de esfoliação mecânica (NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.-E. *et al.*, 2004). Esse método consistiu em cortar repetidamente um cristal de grafite com uma fita adesiva até o seu limite e, em seguida, transferir o grafite diluído para uma bolacha de silício oxidado com a cor apropriada (a Figura 2.9 exibe imagens ópticas do grafeno esfoliado micromecanicamente). É possível observar na imagem uma região de coloração amarela que indica as espessuras mais grossas no material, enquanto o contraste azulado e mais claro são indicativos de locais mais finos na amostra. Os autores tornaram o sonho de obter o material 2D visível e, portanto, para todos os possíveis fins práticos, utilizável (NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.-E. *et al.*, 2004).

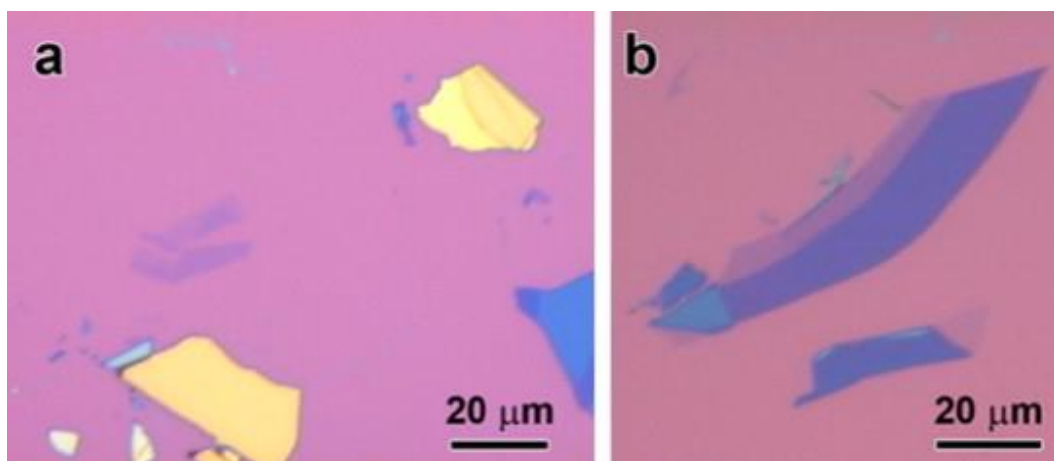


Figura 2.10. Grafeno esfoliado micromecanicamente. Imagens ópticas de grafite fino (a) e grafeno de poucas camadas e grafeno de camada única em uma camada de SiO_2 (b) de aproximadamente 300 nm.

Fonte: Adaptado de (NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.-E. *et al.*, 2004).

A pesquisa desenvolvida pelo grupo de Geim em 2004 (NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.-E. *et al.*, 2004), marcou o início da Física e Química experimental do grafeno, o que tornou relevante revisitar todos os outros métodos usados até então para produzir grafeno, que supostamente falharam nos últimos quarenta anos. Com isso, obteve-se rapidamente o crescimento epitaxial de camadas de grafeno em carbonetos metálicos por sublimação ou diretamente em superfícies metálicas por deposição química de vapor (DQV), um método de síntese muito usado (BERGER; SONG; LI; LI *et al.*, 2004; SUTTER; FLEGE; SUTTER, 2008).

Atualmente, tem-se usado bastante os métodos de descarga de arco, usando gás tampão contendo dióxido de carbono para a síntese eficiente e em larga escala de grafeno de poucas camadas (WU; WANG; MA; HUANG *et al.*, 2010), esfoliação mecânica/química, ablação a laser, corrosão por plasma, descompactação de NTCs, entre outros métodos de síntese (KUMAR; SAHOO; JOANNI; SINGH *et al.*, 2019; SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010). As Tabelas 1 e 2 reúnem as principais evoluções apresentadas nos métodos de esfoliação e DQV, respectivamente.

Tabela 2.1. Comparação entre os diferentes parâmetros usados nos métodos de esfoliação (a) e DQV (b).

(a)

Métodos de esfoliação	Tamanho	Qualidade	Grossura	Complexidade	Ref.
Esfoliação com fita adesiva	~10 μm	Alta	Aléatória	Fácil	(NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.-E. <i>et al.</i> , 2004)
Esfoliação mecânica modificada	~500 μm	Alta	Monocamada	Modificado	(HUANG; SUTTER; SHI; ZHENG <i>et al.</i> , 2015)
Esfoliação assistida por ondulação extrínseca	~100 μm	Médio	Monocamada	Modificado	(PANG; ENGLERT; TSAO; HERNANDEZ <i>et al.</i> , 2010)
Esfoliação de união anódica	~300 μm	Baixo	Monocamada	Difícil	(SHUKLA; KUMAR; MAZHER; BALAN, 2009)
Esfoliação assistida por metal	~1 mm	Médio	Controlável	Difícil	(KIM; PARK; HANNON; BEDELL <i>et al.</i> , 2013)

(b)

Substrato	Precursor	Temperatura	Tamanho de grão	Número de camadas	Ref.
Cu	CH ₄	1000 °C	>100 μm	Monocamada	(LI; CAI; AN; KIM <i>et al.</i> , 2009)
Ni	CH ₄	1000 °C	>400 μm	Monocamada	(GONG; ZHANG; LIU; WU <i>et al.</i> , 2012)

Liga de Cu/Ni	C ₂ H ₄	727-757 °C	Escala Wafer	Monocamada	(WANG; HUANG; LUO; LI <i>et al.</i> , 2021)
	CH ₄	1185 °C	>150 µm	Bi/Tricamada	(HUANG; BAKHAREV; WANG; BISWAL <i>et al.</i> , 2020)
SiO ₂	CH ₄	1050 °C	~1 µm	Monocamada	(PANG; MENDES; WROBEL; WLODARSKI <i>et al.</i> , 2017)
Safira	CH ₄	1050 °C	Escala Wafer	Monocamada	(LI; CHEN; SAMAD; DONG <i>et al.</i> , 2022)

Fonte: Autoria própria, 2023

Nesse contexto, cabe falar também dos diversos estudos já desenvolvidos com foco na melhoria das propriedades do grafeno, principalmente quando aplicados. Como exemplo, Chu, Lu e Lie (2023) obtiveram um alto rendimento na produção fácil de contra eletrodos de grafeno porosos induzido por laser (GPIL) para aplicações em células solares sensibilizadas por corante. Como resultado, a condutividade elétrica e a atividade eletrocatalítica dos eletrodos GPIL aumentaram com a potência do laser aplicada devido à formação de uma estrutura hierárquica única de grafeno poroso com bordas e defeitos abundantes, o que resultou em uma melhoria evidente na eficiência de conversão de energia (PCE) de 3,56% (CHU; LU; LIU, 2023).

Alguns estudos mostraram que a transparência óptica do grafeno de camada única é de aproximadamente 97,7%, e a transparência diminui cerca de 2,3% para cada camada adicional, mas surge um aumento da condutividade, que pode atingir um equilíbrio. Até agora, os materiais à base de grafeno são gradualmente utilizados como eletrodos transparentes em dispositivo de colheita de energia em miniatura. Por exemplo, Jeon *et al.* (2017) relataram sobre o desenvolvimento de células solares utilizando perovskita flexível e grafeno como eletrodo de carbono transparente, juntamente com poli(metacrilato de metilo) como substrato, como mostrado na Figura 2.10 (a) (JEON; YOON; AHN; ATWA *et al.*, 2017). As camadas de grafeno foram sintetizadas através da deposição de álcool-catalítico químico de vapor sobre cobre e

depois transferidas para o substrato de plástico como eletrodo parental trans, utilizando uma técnica de transferência por via húmida. Em comparação com os eléctrodos baseados em óxido de estanho dopado com índio e NTCs, o novo eletrodo de grafeno apresentou uma PCE de 14,2%, superior à dos baseados em perovskita e NTCs (PCE = 12,8%) (JEON; YOON; AHN; ATWA *et al.*, 2017).

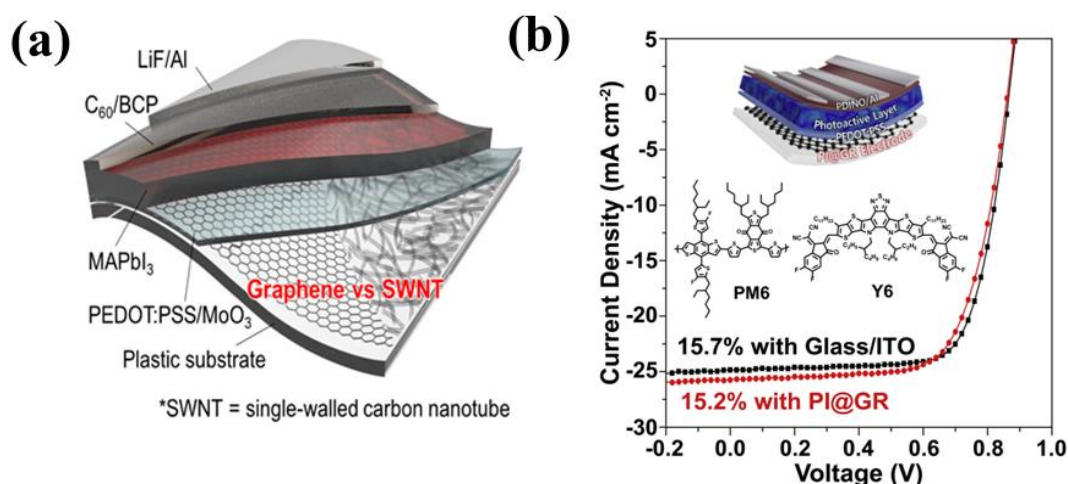


Figura 2.11. Esquema representativo dos eletrodos a base perovskita e grafeno (a) e de neimina de polietileno e grafeno (b).

Fonte: Adaptado de (JEON; YOON; AHN; ATWA *et al.*, 2017, KOO; JUNG; SEO; JEONG *et al.*, 2020).

Muito recentemente, Yang *et al.* (2020) fabricaram um eletrodo transparente à base de grafeno integrado com neimina de polietileno (NP) como película de suporte e substrato, respectivamente (mostrados na Figura 2.10 (b)) (KOO; JUNG; SEO; JEONG *et al.*, 2020). Devido a esta abordagem ter evitado o processo tradicional de remoção da camada de suporte do polímero de grafeno, permitiu uma superfície ultra-limpa de grafeno e um contato direto entre o eletrodo de grafeno e o substrato. Consequentemente, a transmitância do eléctrodo de NP/grafeno no estado em que se encontrava foi até 96,6%, superior à do vidro/ITO (89,2%) e do PET/grafeno (87,2%). O PCE de dispositivos flexíveis baseados em NP/graphene atingiu um novo nível de 15,2% em células solares orgânicas, mostrando um grande potencial em dispositivos optoeletrônicos flexíveis e eficientes da próxima geração (KOO; JUNG; SEO; JEONG *et al.*, 2020). O grafeno puro também foi extensivamente estudado, tanto experimentalmente quanto teoricamente, visando suas aplicações práticas em processos de armazenar hidrogênio de forma fácil sob temperaturas criogênicas e para liberá-lo novamente

em temperaturas mais altas (GEIM; NOVOSELOV, 2007; PETRUSHENKO; PETRUSHENKO, 2018; RANGEL; SANSORES, 2014).

Por outro lado, a síntese bem-sucedida do grafeno motivou também interesses consideráveis na exploração de outros alótropos de carbono 2D, formados por estruturas tetrágonos, pentágonos, octógonos, etc., entre os quais o penta-grafeno, Ψ -grafeno, pop-grafeno e net-W, podem ser mencionados como exemplos (DONG; ZHANG; FENG; KANG *et al.*, 2021). As estruturas atômicas desses compostos, bem como do grafeno, estão representadas na Figura 2.11. Ao contrário do Ψ -grafeno, pop-grafeno, net-W e grafeno, com hibridização sp^2 , o penta-grafeno possui hibridização do tipo sp^2 e sp^3 .

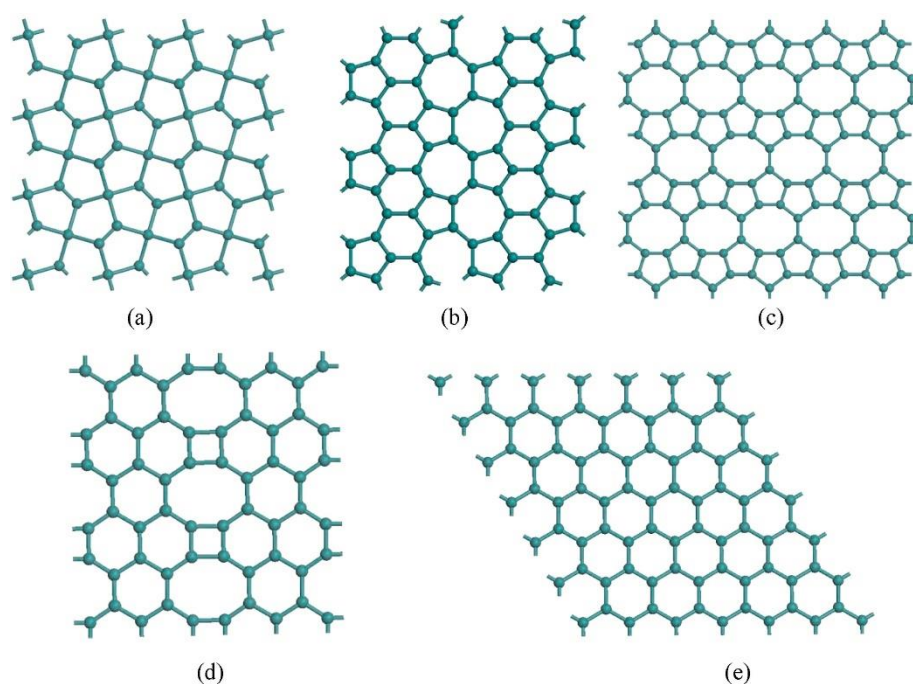


Figura 2.12. Configuração atômica de (a) penta-grafeno, (b) Ψ -grafeno, (c) POP-grafeno, (d) net-W e (e) grafeno.

Fonte: Adaptado de (DONG; ZHANG; FENG; KANG *et al.*, 2021).

O penta-octa-penta grafeno (POP-grafeno), por exemplo, é um alótropo de carbono com alta simetria. Sua descoberta foi precedida pelo trabalho de Chen *et al.* (2014), que demonstrou uma criação controlada de defeitos de linha em grafeno consistindo em pentágonos e octógonos, formados por irradiação de feixe de elétrons e aquecimento Joule. O POP-grafeno é uma matriz teórica de carbono que foi proposta com base em cálculos computacionais. Esse material se apresenta em uma configuração espacial 2D, composta por uma unidade de repetição de cinco

octógonos e cinco pentágonos dispostos num padrão específico para formar uma malha hexagonal (Figura 2.11 (c)) (CHEN, J.-H.; AUTÈS, G.; ALEM, N.; GARGIULO, F. *et al.*, 2014). Isto o torna um candidato interessante para potenciais aplicações em nanoeletrônica, armazenamento de energia e outros campos.

No entanto, o POP-grafeno ainda não foi sintetizado experimentalmente e as suas propriedades e potenciais aplicações são ainda teóricas. É necessária mais investigação para compreender plenamente as propriedades e o potencial deste alótropo de carbono. Até o momento, o POP-grafeno foi estudado no contexto de baterias de íons de lítio como um material de eletrodo e como dispositivo de armazenamento de hidrogênio (GAO; ZHANG; CHEN; WU *et al.*, 2018); (POPOV; DENG; GEHRINGER; HOLEC, 2020).

Os estudos teóricos desenvolvidos por Gehringer *et al.* (2020), usando cálculos de DFT com correção Tkatchenko–Scheffler (TS) para avaliar a influência das vacâncias e defeitos de Stone-Wales no grafeno sobre a fisissorção da molécula de hidrogênio, mostraram que defeitos pontuais (como lacunas únicas e defeitos de Stone-Wales) enfraquecem a adsorção de H₂ em sua vizinhança mais próxima, como indicado na Figura 2.13 (b-d), no entanto, os efeitos permanecem espacialmente confinados (GEHRINGER; DENG; POPOV; HOLEC, 2020). Esses efeitos podem ser observados com mais facilidade, quando se compara as estruturas dos grafenos defeituosos com o grafeno sem defeitos Figura 2.13 (a).

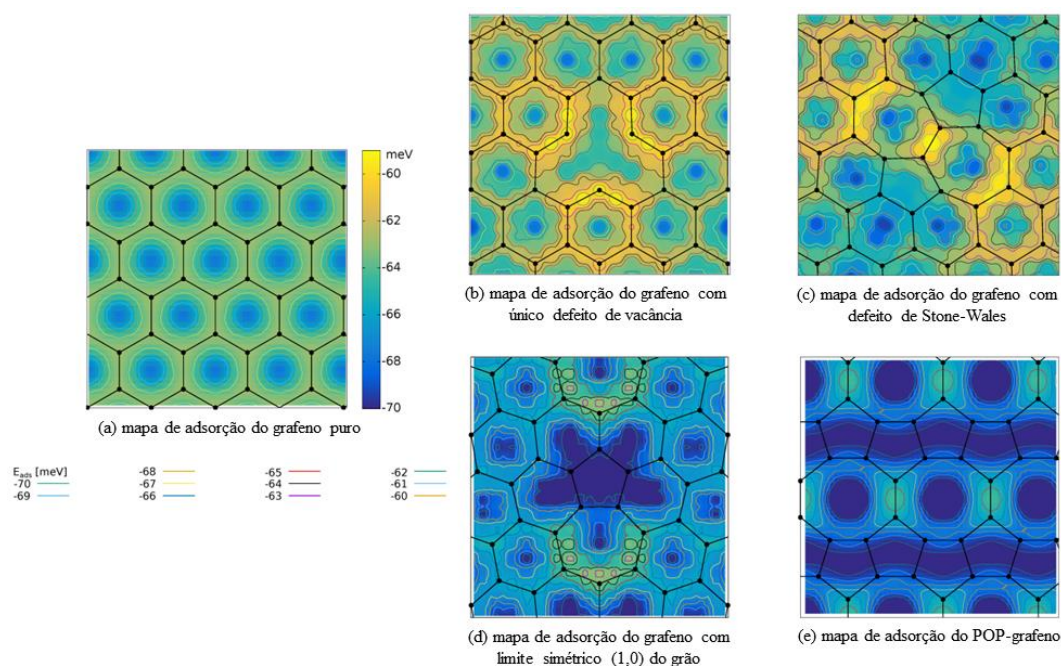


Figura 2.13. Mapas de adsorção de várias variantes do grafeno. (a) grafeno sem defeito, (b) grafeno com único defeito de vacância, (c) grafeno com defeito de Stone-Wales, (d) grafeno com limite simétrico do grão e (e) POP-grafeno.

Fonte: Adaptado de (GEHRINGER; DENG; POPOV; HOLEC, 2020).

O POP-grafeno, por outro lado, superou até mesmo o limite de grão em termos de área aprimorada e energias de adsorção (a adsorção é mais forte), mostrado na Figura 2.13 (e). Além disso, os autores conseguiram demonstrar explicitamente, analisando os volumes atômicos efetivos do POP-grafeno, que a influência da estrutura eletrônica na correção da dispersão tem apenas um impacto insignificante (GEHRINGER; DENG; POPOV; HOLEC, 2020).

Em adição, Wang *et al.* (2018) constataram que o POP-grafeno obtido em seus estudos é intrinsecamente metálico e possui baixo consumo de energia, grande estabilidade dinâmica, térmica e mecânica. Os cálculos de primeiros princípios utilizados também demonstraram que esse material tem uma alta capacidade teórica para átomos de Li (Li_4C_6 : 1487 mA hg^{-1}), uma baixa barreira de difusão de Li inferior a 0,55 eV e, por fim, uma tensão de circuito aberto considerada média-baixa de aproximadamente 0,45 V (WANG; YANG; CHEN; RUCKENSTEIN, 2018).

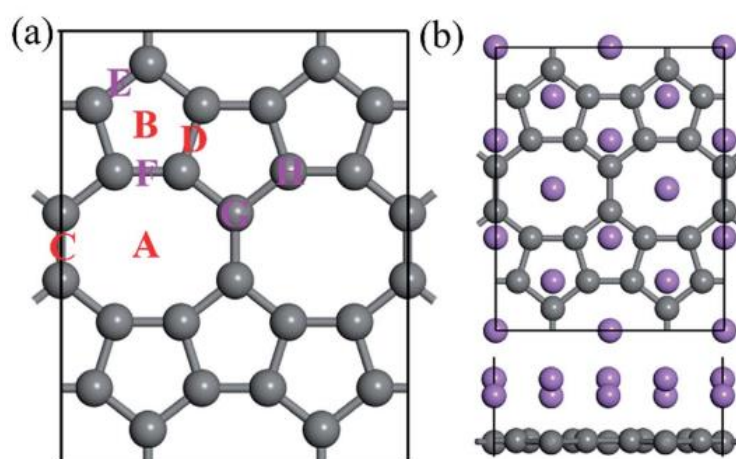


Figura 2.14. (a) supercélula (2 x 1) de uma folha de POP-grafeno. As letras indicam os possíveis locais de adsorção de Li. (b) A vista superior e lateral de uma folha de POP-grafeno com doze átomos de Li adsorvidos com base em correções vdW. As bolas de coloração púrpura e cinza representam os átomos de lítio e carbono, respectivamente.

Fonte: Adaptado de (WANG; YANG; CHEN; RUCKENSTEIN, 2018).

As excelentes características encontradas nesse estudo sugerem que o POP-grafeno metálico modificado com átomos de Li é um material anódico promissor para uso em baterias de íons de lítio com taxas de carga/descarga rápidas. Além disso, os resultados das simulações também indicam que as correções de van der Waals desempenham um papel pequeno nos parâmetros estruturais do POP-grafeno, enquanto desempenham um papel central nas habilidades de adsorção e difusão, bem como no desempenho eletroquímico do POP-grafeno (WANG; YANG; CHEN; RUCKENSTEIN, 2018). Nesse sentido, é possível perceber que o POP-grafeno possui uma variedade de características que o permite ser empregado em outros campos, como na adsorção de gases para a otimização de sensores.

2.4 Aplicação de materiais a base de carbono na Adsorção de Gases

Ao longo das últimas décadas, a detecção de gases utilizando sinal eletrônico tem sido relatada com sensores baseados numa grande variedade de materiais, tais como polímeros (LV; PAN; CHI, 2017), óxido metálico/nanopartículas metálicas (SABOOR; UEDA; KAMADA; HYODO *et al.*, 2016) e principalmente, os materiais a base de carbono (KO; KIM; AHN; PARK *et al.*, 2010; LEE; KWON; PARK; PARK *et al.*, 2011; LLOBET, 2013). Nesse último caso, às notáveis propriedades físicas e eletrônicas dos materiais são as principais responsáveis pela sua atenção. Além disso, é possível citar outras características importantes como: elevadas relações

superfície/volume, elevada condutividade elétrica ou térmica, inatividade química e elevada resistência à tração (LEE; LEE; HONG; LEE *et al.*, 2018). Exemplos como os de negros de carbono, fulereno, fibra de carbono, nanotubos de carbono e grafeno, são bem reportados na literatura para a adsorção de diversos gases como NO₂ (PEARCE; IAKIMOV; ANDERSSON; HULTMAN *et al.*, 2011), NH₃ (LONE; KUMAR; HUSAIN; SINGH *et al.*, 2019), CO, H₂ (HABIBPOUR; AHMADI; FAGHIHNASIRI; AMANI, 2020), O₂ (HABIBPOUR; AHMADI; FAGHIHNASIRI; AMANI, 2020), entre outros gases.

Testes de Adsorção de NO₂ foram realizados por Guo *et al.* (2016). Os autores desse estudo desenvolveram um material a base de óxido de grafeno reduzido dopado com enxofre (rGO-S). Durante os testes, 10 ppm do gás NO₂ foi exposto ao composto em diferentes condições de temperaturas de funcionamento (70-150 °C) (GUO; LIANG; WANG; LI, 2016). Os resultados mostraram que, embora a resposta ($\Delta R/R_0$) do rGO-S seja a melhor a 70 °C, o sensor necessita de muito tempo para recuperar o sinal para a linha de base a essa temperatura. Curiosamente, enquanto o sinal de resposta é recuperado para a linha de base independentemente da concentração de gás (1-10 ppm) dentro de 20 min a 150 °C, o sinal de resposta é mais fraco do que a 70 °C (GUO; LIANG; WANG; LI, 2016).

Por outro lado, nanotubos de carbono de parede única foram sintetizados em substrato de catalisador à base de Fe e Si por meio de deposição de vapor químico aprimorada por plasma sob condições a uma temperatura operacional de 650 °C. Os materiais resultantes foram estruturados como um sensor altamente sensível para a detecção de traços de NH₃ e NO₂ à temperatura ambiente (LONE; KUMAR; HUSAIN; SINGH *et al.*, 2019). De acordo com os resultados de Lone *et al.* (2019), o sensor testado frente a variação de resistência, repetibilidade, seletividade e estabilidade a longo prazo, demonstrou que após a exposição ao NH₃, a sua resistência aumenta, enquanto diminui para NO₂. O efeito do aumento da temperatura na resposta do sensor resultou numa redução à medida que a temperatura aumenta, porque a adsorção prefere a baixa temperatura, enquanto a dessorção aumenta a temperaturas mais altas. Por fim, notou-se que o sensor fabricado foi considerado altamente seletivo em relação ao NH₃ com resposta do sensor (10,5101%) em concentração constante de gases-alvo (LONE; KUMAR; HUSAIN; SINGH *et al.*, 2019).

Outro estudo, desta vez teórico, buscou comparar os comportamentos de adsorção de gás de O₂ e H₂ em penta-grafeno e penta-grafeno funcionalizado com átomos únicos de platina, por meio de cálculos de DFT (HABIBPOUR; AHMADI; FAGHIHNASIRI; AMANI, 2020). Os resultados apontaram que a superfície do penta-grafeno possuía um intervalo de bandas com valores de energia de 2,3 eV e quando o O₂ foi fortemente fissorvido, o valor dessa energia

reduziu para $\sim 0,75$ eV e criou um semicondutor do tipo p. O H_2 , por outro lado, foi muito fracamente fisissorvido sem nenhuma alteração no valor de energia do intervalo da banda. Com a funcionalização da Pr, o valor de energia de intervalos de bandas se tornou zero. Nesse caso, o H_2 e O_2 foram fortemente quimisorvidos o que foi dissociativo para o H_2 . Assim, a adsorção de H_2 abriu um intervalo de bandas de 1,45 eV, tornando o sistema H_2 /Pt-PG um semicondutor, ao contrário do sistema O_2 /Pt-PG que permaneceu inalterado (HABIBPOUR; AHMADI; FAGHIHNASIRI; AMANI, 2020).

Dessa forma, o penta-grafeno foi considerado um material assertivo para ser usado na detecção de O_2 , mas não para H_2 . Assim, a presença dos átomos de Pt permitiu que o sistema Pt-PG detectasse muito bem o H_2 . Além disso, os métodos teóricos empregados no estudo, é fortemente sugerido para investigar a adsorção de H_2 nos sistemas PG e Pt-PG, mas os métodos de interações de van der Waals não locais devem ser usados para o estudo de adsorção de O_2 (HABIBPOUR; AHMADI; FAGHIHNASIRI; AMANI, 2020).

Finalmente, como já discutido anteriormente, o estudo do POP-grafeno a partir de técnicas experimentais ainda não é possível, por este motivo a sua descrição é feita em muitos casos por meio dos métodos de simulação computacional, que tem se mostrado muito apropriado para o esclarecimento e entendimento mais amplo de suas características estruturais, ópticas e principalmente, no que tange a sua aplicação em processos de armazenamento de hidrogênio ou oxigênio e na produção de baterias. Dentre os métodos computacionais mais utilizados atualmente, aqueles baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) têm apresentado resultados satisfatórios para os cálculos de primeiros princípios da estrutura eletrônica do POP-grafeno.

2.5 Química Quântica Computacional

O contínuo desenvolvimento dos computadores leva a mudanças na forma como a pesquisa científica é realizada, resultando em uma série de novas opções para a resolução de problemas. Implementações computacionais de métodos teóricos somadas a esta evolução permitem o manuseio de sistemas grandes e complexos. Isso proporciona enormes avanços nos mais diversos campos da Ciência. Uma área de destaque é a Química Quântica Computacional, pois através dela foi possível descrever sistemas moleculares relativamente complexos com extrema precisão.

A Química Quântica Computacional baseia-se nos princípios da Mecânica Quântica para resolver problemas químicos, como descrever o comportamento eletrônico e a reatividades

de átomos e moléculas. Nesse contexto, a Mecânica Quântica se mostrou mais eficiente que a Mecânica Clássica, devido conseguir descrever fenômenos nos níveis atômicos e subatômicos, segundo os campos da Física (Física da Matéria Condensada, Física Atômica, Física Molecular, Física de Partículas e Física Nuclear) e da Química (Química Computacional e Química Quântica) (SANTOS, 2014).

A Química Computacional é atualmente definida como um campo da Química Moderna que utiliza abordagens teóricas baseadas em diferentes formalismos matemáticos e abordagens físicas, transcreve-as em linguagens de programação apropriadas e as incorpora em programas de computador eficientes para permitir sistemas moleculares computacionais e propriedades de sólidos (CRAMER, 2013). Através do uso desses métodos é possível obter as estruturas moleculares, frequências vibracionais, espectros eletrônicos, reatividade química e outras propriedades (CRAMER, 2013; MORGON, 1998; 2001).

Expressivas contribuições da Química Quântica têm sido feitas por cientistas da Física e da Química em pesquisas na área da Física Atômica e Física Molecular, bem como em Físico-Química. A Química Computacional utiliza os resultados da Química Teórica, incorporados em programas de computador, para calcular as estruturas e propriedades de moléculas e sólidos. Exemplos de tais propriedades são as estruturas moleculares (ou seja, as posições esperadas dos átomos constituintes), a energia e interação entre átomos e moléculas. Uma das muitas finalidades da Química Teórica é o seu papel como ferramenta de apoio na análise e interpretação de dados experimentais, por meio de informações que em muitos casos não são possíveis de serem obtidas diretamente dos experimentos, ou na previsão de propriedades diversas (MORGON, 2001).

Diante disso, é cada vez crescente o emprego da Química Quântica Computacional. Recentemente (PIMENTA, 2022) realizou buscas nas bases de dados “Web of Sciece” (WEB OF SCIENCE, 1997), “Google Scholar” (GOOGLE SCHOLAR, 2004) e “ScienceDirect” (SCIENCEDIRECT, 1997), empregando como termo de busca as seguintes, palavras-chaves: “*Quantum Computer*” com um recorte temporal de 10 anos (2010 a 2020). Durante a sua busca, o autor utilizou a ferramenta online *Dimensions* fornecida pela Digital Science & Research Solutions, Inc. (DIMENSIONS, 2018) para a obtenção de um panorama das pesquisas acadêmicas contidas nessas bases de dados. O autor constatou que é crescente o número de publicações que citam os termos computadores quânticos na última década, o número de resultados retornado foi relativamente grande, da ordem de 70.000 apenas em 2020. Nestes trabalhos a presença do termo “*Quantum Computational Chemistry*” foi recorrente, além de outros, como “*Quantum Chemistry*”, “*Quantum Computational Chemistry*” e “*Quantum*

Algorithms for Chemistry”. Na Figura 2.15 é mostrada esse crescimento, assim como o número de publicações que citam o termo “*Quantum Computer*” na última década.

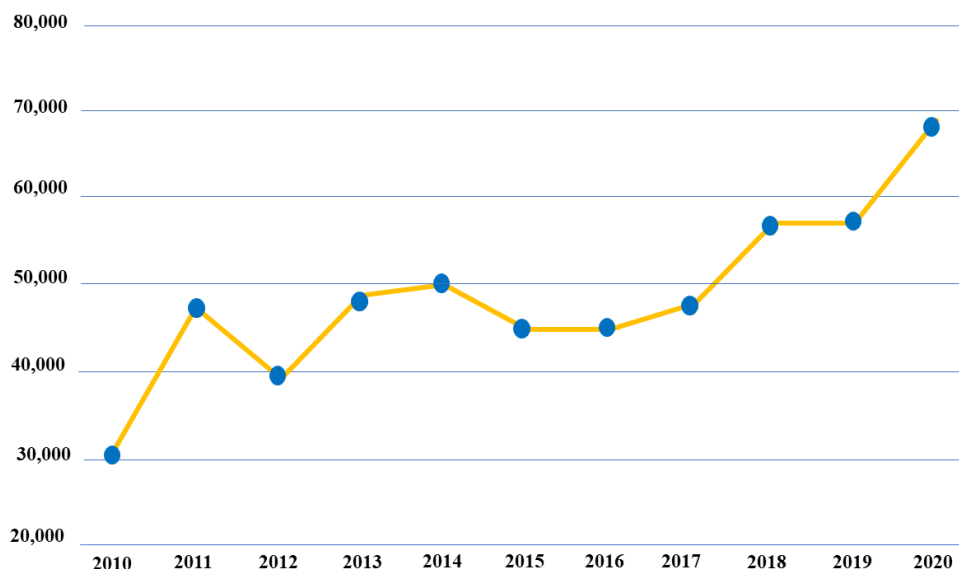


Figura 2.15. Número de publicações por ano com o termo "Quantum Computer"

Fonte: adaptado de (PIMENTA, 2022).

2.5.1 Aproximação de Born-Oppernheimer

A equação apresentada por “*Schrödinger*” (HEITLER, 1961), Equação 1, não tem solução analítica para sistemas moleculares. Sendo assim, a única forma de resolvê-la é por meio de aproximações e simplificações que só podem ser alcançadas pelo emprego da Química Teórica Computacional. Dentre essas aproximações destaca-se a de *Born-Oppenheimer* (BORN; OPPENHEIMER, 1927), que divide o *Hamiltoniano* do sistema, separando o movimento nuclear do movimento eletrônico (PARANJOTHY; SUN; ZHUANG; HASE, 2013). A lógica para isso é que os elétrons têm massa muito menor que os núcleos e se adaptam ao qualquer arranjo nuclear (KREIN, 2018). Dessa forma, ao invés de solucionar a equação de *Schrödinger* para todas as partículas em simultâneo, resolvemos primeiramente a parte eletrônica para cada posição fixa dos núcleos e posteriormente o movimento nuclear.

$$\hat{H}\Psi_n(r, R) = E_n\Psi(r, R) \text{ (Eq. 1)}$$

Em que \hat{H} representa o operador *Hamiltoniano* para um sistema de n elétrons e M núcleos, atuando na função de onda eletrônica (normalizável e antissimétrica em relação à troca

de qualquer par de elétrons, por estes serem férmions), resultando na energia total do sistema (DINIZ, 2008). A função de onda na Equação 1 depende das coordenadas de todas as partículas que constituem o sistema, sendo as coordenadas eletrônicas (r) e nucleares (R). A resposta para esta equação possibilita o estudo teórico da estrutura e de várias características de um sistema molecular (COSTA, 2022; NAUS, 2021). O \hat{H} apresenta termos de energia cinética dos núcleos e dos elétrons e termos de interação eletrostática entre eles (ROSA, 2016), assim como visto na Equação 2.

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee} \quad (\text{Eq. 2})$$

No quais os índices “ N ” e “ e ” estão relacionados com o núcleo e o elétron, respectivamente. Nesse sistema cada termo assume uma parcela das interações que são existentes entre o “ N ” e o “ e ” (DINIZ, 2008). Nas Equações 3-7 são mostradas as expressões para estes termos, em unidades atômicas.

Energia cinética nuclear:

$$T_N = \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

Energia potencial entre os núcleos:

$$V_{NN} = \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|} \quad (\text{Eq. 4})$$

Energia cinética eletrônica

$$T_e = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (\text{Eq. 5})$$

Energia potencial entre os elétrons

$$V_{ee} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{Eq. 6})$$

Energia potencial elétron-núcleo

$$V_{Ne} = - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \quad (\text{Eq. 7})$$

Em que A e B fazem relações com os núcleos atômicos, de massa M_A e M_B e cargas Z_A e Z_B , respectivamente. Já o operador laplaciano ($(\nabla^2)_{A(B)}$) age nas coordenadas do núcleo A (B) e o índice i refere-se aos elétrons. Por fim, $R_{AB} \equiv R$ representa a repulsão nuclear (DINIZ, 2008).

A Equação 1 de “*Schrödinger*” é dada a partir da separação da função $\Psi(r, R)$ que pode ser descrita por meio do produto das funções quadradas integráveis, sendo elas: aquela que descreve o movimento dos elétrons $\Psi_e(r, R)$ e dos núcleos $\Psi_N(r, R)$. Essa separação consiste na primeira aproximação de *Born-Oppenheimer*, resultando na Equação 8 (DINIZ, 2008; KREIN, 2018).

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r, R)\Psi_N(r, R) \quad (\text{Eq. 8})$$

Substituído na Equação 8, a expressão que descreve o operador H (Equação 2), temos então a Equação 9:

$$(T_N + T_e + T_{Ne} + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee})\Psi_n(r, R) = E_n\Psi(r, R) \quad (\text{Eq. 9})$$

A segunda aproximação empregada é denominada de aproximação adiabática. Tal aproximação considera os núcleos estáticos (massa infinita) durante a solução do problema eletrônico (MORGON; COUTINHO, 2007) e estabelece a seguinte relação descrita pela Equação 10.

$$T_N\Psi_e(r, R)\Psi_N(R) \cong \Psi_e(r, R)T_N\Psi_N(R) \quad (\text{Eq. 10})$$

Devido os núcleos serem considerados estáticos as suas energias cinéticas não atuam sobre função de onda eletrônica, assim como a diferença de massa entre os núcleos e os elétrons. Por consequência a cinética nuclear é desprezada durante o cálculo eletrônico. Reorganizando através do processo de separação de variáveis a Equação 9, tem-se então as Equações 11-12, independentes para os elétrons e os núcleos, respectivamente. O fluxograma visto na Figura 2.16 descreve as principais etapas da aproximação de *Born-Oppenheimer* tanto no que se refere a Química Clássica e a Química Quântica na solução do problema molecular decorrente da interação núcleo elétron.

$$(T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee})\Psi_e(r, R) = H_e\Psi_e(r, R) = E(R)\Psi_e(r, R) \quad (\text{Eq. 11})$$

$$[T_n + E(R)]\Psi_N(R) = H_N\Psi_N(R) = E\Psi_N(R) \quad (\text{Eq. 12})$$

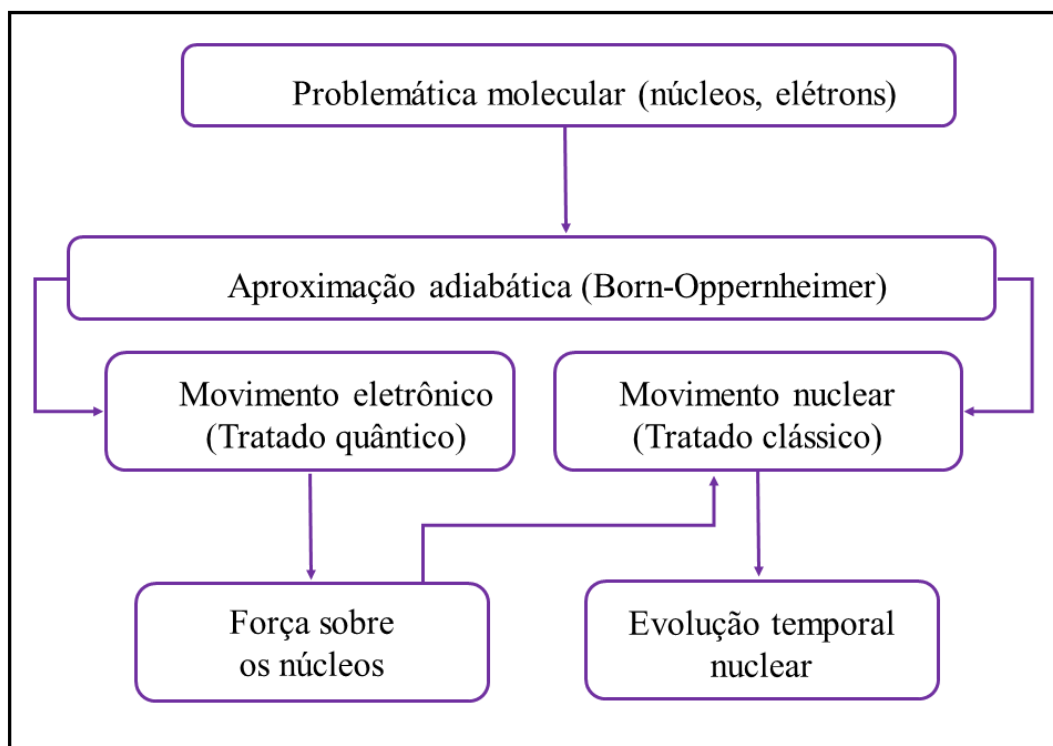


Figura 2.16. Fluxograma da Aproximação de Born-Oppernheimer.

Fonte: Adaptado de (RODRIGUES, 2012).

Resolver a equação de “*Schrödinger*” (Equação 1) para um sistema com poucos átomos como a molécula de hidrogênio (H_2), empregando as aproximações citadas não promove tantas interferências. No entanto, quando aplica-se essas aproximações a moléculas ou sistemas maiores, em que os elétrons estão em constante interação, pode-se surgir dificuldades na definição de métodos que satisfaçam o tratamento das partículas-onda. Dentre os métodos mais utilizados para aproximação de sistemas com muitos átomos (caso do POP-grafeno (WANG; YANG; CHEN; RUCKENSTEIN, 2018)) pode-se citar aqueles baseados no método “*Hartree-Fock*” (HF), empregado como fundamento para os métodos semiempíricos e da teoria do funcional densidade (“*Density Functional Theory*” - DFT) (SILVA, 2014).

2.5.2 Método “Hartree-Fock” (HF)

O método de Hartree-Fock (HF) tem origem no final da década de 1920, após a construção da Equação de *Schrödinger*. O método HF é uma aproximação para a determinação das funções de onda e estados fundamentais de sistemas quânticos de vários corpos. Este método tem como finalidade propor uma solução aproximada para o problema da separação das

interações elétrons-elétrons ($e-e$) (BAIERLE; ROSSO, 2007; RANGEL, 2006; SILVA, 2014). Até o presente momento o método HF tem sido uma ferramenta de extrema utilidade em estudos iniciais para a representação de estados eletrônicos de átomos, moléculas e sólidos cristalinos (ALANÍS MANZANO, 2023; CORTÉS; NICHOLSON, 2016).

Esse método é também designado por aproximação do campo médio autoconsistente, o que significa haver uma aproximação principal (campo médio) e um procedimento computacional (autoconsistente). Além de fornecer uma solução razoável (mais qualitativa do que quantitativa) para os problemas de muitos elétrons, o método HF tem a vantagem de ser um ponto de partida para outros métodos mais precisos. O método atual é útil para dois tipos de cálculos: os semiempíricos, que incluem aproximações para diminuir o uso de computador, e os *ab initio* (pós-HF), que corrigem a solução HF para se aproximar da solução exata, como a DFT (RODRIGUES, 2012). O método de HF proporciona uma resolução variacional para o problema eletrônico. A função de onda eletrônica $|\Psi_0\rangle$ é apresentada por um único determinante de “Slater” (no caso de moléculas com camada fechada – $S = 0$), modelada a partir de spin-orbitais $\chi_i(x)$ (MONTE; VENTURA, 2011).

A aproximação de HF torna possível a resolução da equação de *Schrödinger*, pelo fato dessa aproximação substituir o termo do Hamiltoniano (Equação 2) que está relacionado com a repulsão eletrostática entre os elétrons (V_{ee}) (LÖWDIN; MAYER, 1992)] por uma função de densidade eletrônica, que possibilita um potencial médio experimentado por um elétron, devido a presença dos demais elétrons e a contribuição de *Fock* (FOCK, 1930) [que aplica o determinante de *Slater* no Hamiltoniano eletrônico que considera a interação do elétron com um campo médio central dos elétrons remanescentes, gerando o operador de Hartree ou v_{HF} , representado na Equação 13].

$$\hat{H}_{HF} = \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} + v_{HF} \quad (\text{Eq. 13})$$

O emprego de determinado de *Slater* no Hamiltoniano de *Hartree* promove a formação de dois novos termos, as conhecidas integrais de Coulomb e de Troca, vistas na Equação 14.

$$v_{HF} = \sum_i^N \left(\hat{f}_i(x_1) - \hat{K}_i(x_1) \right) \quad (\text{Eq. 14})$$

O termo $\hat{f}_i(x_1)$ (Equação 14) representa o potencial colombiano médio que o elétron x_1 assume a distribuição média de carga de um outro elétron no spin orbital x_j . O último termo,

$\hat{K}_i(x_1)$, não apresenta uma interpretação clássica e aparece por causa do emprego do determinante de *Slate* (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).

Para obter as Equações de HF é necessário realizar a minimização da energia variacional, empregada da ortonormalidade da função *spin – orbital*, $x(\vec{x})$ e gerando a energia do estado fundamental de HF, segundo as Equações 15-16 que são relacionadas com a notação de *Bra-Ket* de Dirac que considera a Ψ_s a função determinante de *Slater* (LÖWDIN; MAYER, 1992).

$$E_0^{HF} = \langle \Psi_s | \hat{H}_{HF} | \Psi_s \rangle = \sum_I^N \left\langle x_I \left| \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} \right| x_i \right\rangle + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \left[\left\langle x_i x_j \left| \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} \right| x_i x_j \right\rangle \right]. \quad (\text{Eq. 15})$$

$$\hat{H}_{HF} x_i = \varepsilon_i x_i \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (\text{Eq. 16})$$

2.5.3 Teoria do Funcional Densidade (DFT)

Outras opções de menor custo computacional, comparativamente com os métodos pós-HF, são o método da teoria do funcional densidade (DFT, do inglês “*Density Functional Theory*”) e os métodos semiempíricos (estes são muito mais rápidos) (RODRIGUES, 2012). A DFT tem com finalidade contornar os problemas relacionados com as funções e aproximações para o tratamento das funções de onda, como a teoria HF, porém a DFT não se ajusta somente a melhor combinação de orbitais, como opera a HF, mas sim a um termo que relaciona à energia eletrônica do estado estacionário. Tal termo é conhecido como funcional da densidade eletrônica e o seu emprego promove a redução considerável da complexidade dos métodos de cálculos computacionais (SILVA, 2021). Na Figura 2.17 é possível observar um fluxograma comparando os algoritmos de cálculos entre os métodos HF e a DFT.

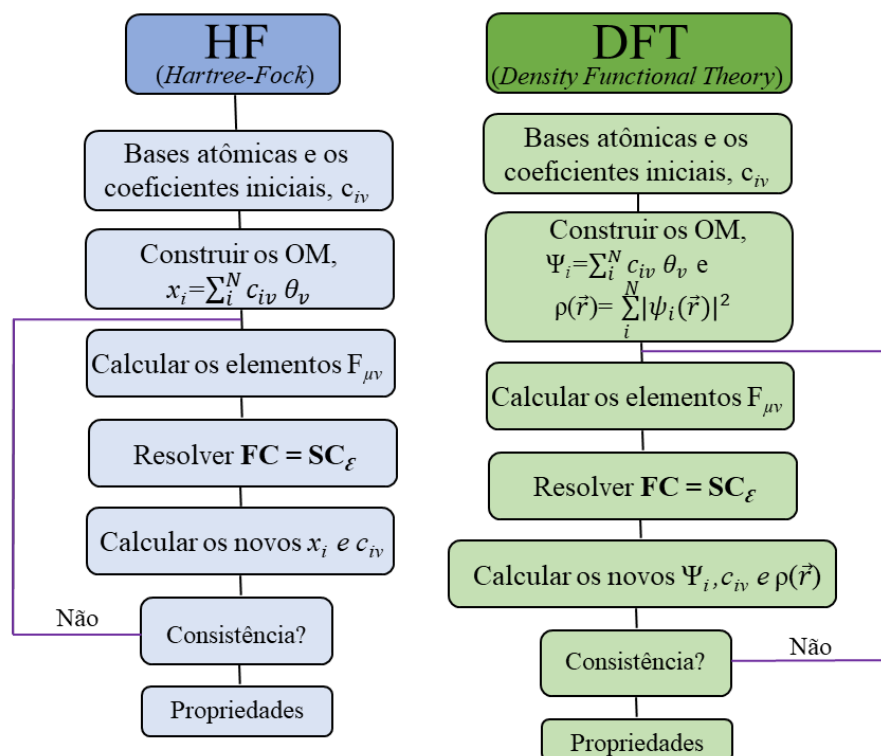


Figura 2.17. Fluxograma comparando os algoritmos de cálculos entre os métodos Hartree – Fock e Teoria do Funcional da Densidade.

Fonte: Adaptado de (SILVA, 2009).

A DFT é baseada nos teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) em que a anergia total do sistema, incluindo todas as interações possíveis (troca e correlação) representa um funcional singular que é atribuído a densidade eletrônica, onde o mínimo desse funcional é a energia do estado fundamental. A DFT apresenta natureza mecânica, sendo empregada para realizar a investigação da estrutura eletrônica de sistemas de diferentes corpos, em particular os átomos e moléculas, enquadrando-se entre os métodos mais consistentes da Física da Matéria Condensada, Física e Química Computacional (FIEDLER; SHAH; BUSSMANN; CANGI, 2022; PROVASI; MODESTO-COSTA; SAMPAIO; SILVA *et al.*, 2023; RODRIGUES, 2012).

As ideias decorrentes de Hohenberg e Kohn estavam fundamentadas na teoria estabelecida por Thomas e Enrico Fermi (THOMAS, 1927), em que era possível obter características eletrônicas, especialmente a energia do estado fundamental, vista na Equação 17, mediante a função da densidade eletrônica, $\rho(r)$, sem a utilização da função de onda do sistema, facilitando significativamente os cálculos, devido ter reduzido a função de onda para

um sistema com N elétrons que representa uma função de $4N$ coordenadas ($3N$ de espaço e N de spin) para $3N$ coordenadas com apenas três dimensões (KOHN; SHAM, 1965; RODRIGUES, 2012; RODRÍGUEZ; AYERS; GÖTZ; CASTILLO-ALVARADO, 2009; SILVA, 2009)

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{\vec{r}} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{Eq. 17})$$

O primeiro termo ($C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\vec{r}) d\vec{r}$) da Equação 17, está relacionado com a energia cinética do sistema, o segundo ($Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{\vec{r}} d\vec{r}$) com a atração elétron – núcleo, já o último termo ($\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$) representa a atração elétron – elétron (SILVA, 2009).

Hohenberg e Kohn realizaram processos de otimização na teoria de Thomas e Enrico Fermi, pois esta apresentava falhas, a saber quando comparava o comportamento dos elétrons em um sistema como um gás de elétrons sem interação entre si, isto é, sem a interação elétron-elétron, o mesmo acontecia com quando se tratava de moléculas. Além disso, essa teoria não apresentava uma justificativa aceitável que explicava o fato de a densidade eletrônica ser considerada uma variável fundamental (RODRÍGUEZ; AYERS; GÖTZ; CASTILLO-ALVARADO, 2009; THOMAS, 1927). As ideias de Hohenberg e Kohn são expressas em dois teoremas vistos nas Equações 18-21.

Para o primeiro teorema:

Uma equivalência de um para um (bijetora) entre a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\vec{r})$ em um sistema com muitos elétrons e seu potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$

$$\rho(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{Eq. 18})$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \rho(\vec{r}) \quad (\text{Eq. 19})$$

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (\text{Eq. 20})$$

Na Equação 20 o termo $O[\rho]$ refere-se ao observável “O” que é um funcional de densidade ($\rho(\vec{r})$). Em resumo, segundo esse teorema para se conhecer quaisquer características de um átomo é necessário somente determinar sua densidade eletrônica, que só pode ser deduzida por um único potencial externo que frequentemente está relacionado com a posição dos núcleos atômicos.

Para o segundo teorema:

A energia total para o estado fundamental ($EV_{ext}(\vec{r})$) atinge o seu patamar mínimo para a verdadeira densidade eletrônica no estado fundamental, adequando-se ao $V_{ext}(\vec{r})$, assim como é mostrado na Equação 21

$$\delta(O[\rho]) = 0 \quad (\text{Eq. 21})$$

De acordo com o teorema de Hohenberg e Kohn, o princípio variacional para a DFT, de maneira que, uma densidade eletrônica equivalente, jamais irá fornecer uma energia menor que a energia da densidade eletrônica real (KOHN; SHAM, 1965).

2.5.4 Aplicações do Formalismo DFT

As aproximações e teoremas que complementaram a DFT tornaram a sua utilização crescente em diferentes áreas do conhecimento, como na Ciência e Engenharia de Materiais, na área da saúde e na química quântica. Dentre as suas utilizações podemos citar: a interpretação e predição do comportamento de sistemas complexos em escala atômica, o estudo do desempenho eletromagnético de materiais ferroelétricos e semicondutores, influência mútua entre fluidos e nanoestruturas e a predição de propriedades mecânicas de materiais, a formulação de novas drogas para o tratamento de diversas doenças, em processos de catálise de poluentes e na adsorção de gases (FIEDLER; SHAH; BUSSMANN; CANGI, 2022; FRINK; SALINGER; SEARS; WEINHOLD *et al.*, 2002; KALTSOYANNIS; MCGRADY, 2004; KUMAR; RADHAKRISHNAN, 2018; SULPIZI; FOLKERS; ROTHLSBERGER; CARLONI *et al.*, 2002; UGWU; MORGAN; IBRAHIM, 2022).

A pouco tempo (YE; YANG; LIU, 2022) realizou um estudo de revisão sobre os avanços na literatura a respeito da modelagem molecular de produtos farmacêuticos para a COVID-19 utilizando a DFT. Esse estudo mostrou que o emprego da DFT na formulação molecular de novas drogas para o tratamento da COVID-19 foi relevante, sobretudo para se conhecer as propriedades eletrônicas e moleculares desses possíveis fármacos.

Em um outro trabalho, a DFT foi utilizada para compreender o processo de adsorção de gás carbono (CO) em diferentes superfícies cristalinas do metal de transição níquel (Ni). Os melhores resultados foram identificados na superfície dos cristais de Ni para os planos de difração (100) com uma taxa de adsorção do gás CO de 0,25mL. Os processos de adsorção de CO no plano cristalino do Ni foram relacionadas a duas etapas: a primeira dela referir-se à hibridização dos orbitais s dos átomos de carbono e os orbitais s e p z dos átomos de oxigênio com os orbitais s, p e d dos átomos de Ni em uma faixa de energia de -10 eV a -8 eV. A

segunda parte é a hibridização dos orbitais p_x e p_y dos átomos de carbono e oxigênio com os orbitais s e d dos átomos de Ni em uma faixa de energia de $-7,5$ eV a -6 eV (WANG; LI; WANG, 2023).

Já (CHEN; YI; HU; ZHOU *et al.*, 2023) realizou cálculos da DFT para investigar a síntese de grafeno poroso puro e dopado com átomos de ferro (Fe), nitrogênio (N), enxofre (S) e fosforo (P). A DFT foi usada para descrever sistematicamente a correlação entre o ambiente de coordenação, a estabilidade e atividade catalítica do catalisador na produção de hidrogênio e ativação de moléculas de água. Os catalisadores dopados mostram resultados consistentes na evolução de hidrogênio, particularmente aqueles dopados com os átomos de S e P. Em outro relato a DFT foi empregada para avaliar a atividade de remoção de mercúrio gasoso utilizando um adsorvente de sulfato de cobre (CuS) submetido a nanotubos de carbono. Os resultados evidenciaram uma redução de 80% do mercúrio gasoso em 2 horas (LIU; RUAN; ZHANG; ZHOU *et al.*, 2022).

Capítulo 3

METODOLOGIA

1.4 Abordagem computacional

Empregamos cálculos DFT, com correções de Van der Waals (DFT-D), no esquema de Grimme (GRIMME, 2006) conforme implementado no código DMol3 (ANDEZELM, 1995; DELLEY, 1990), para examinar como a adsorção de moléculas do gás oxigênio (O_2) afeta as propriedades estruturais e eletrônicas das folhas puras e dopadas Popg. A abordagem teórica considerou a aproximação GGA, com base no funcional de Perdew-BurleErnzerhof (PBE) (GRIMME, 2006; KRESSE, GEORG; JOUBERT, DANIEL, 1999; PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) com spin irrestrito (DNP). Um conjunto de base numérica de orbitais atômicos com funções polarizadas (KOHN; SHAM, 1965; PERDEW; WANG, 1992) também foi usado. Consideramos a correção BSSE através do método de contrapeso e as interações núcleo-valência eletrônica incluindo pseudopotenciais semi-núcleo DFT (DELLEY, 2002). Uma malha de pontos k Monkhorst-Park $5 \times 5 \times 1$ na zona de *Brillouin* (MONKHORST; PACK, 1976) foi adotada para otimizar o desempenho geométrico do sistema. Foram Realizados vários testes de convergência para malhas de pontos k, separação de região de vácuo e energia de corte. Com base nesses testes, foi determinado os seguintes parâmetros a serem usados: uma tolerância de campo autoconsistente (SCF) de 1×10^{-5} eV/átomo, uma força máxima em cada átomo de 0,002 Ha/Å, um deslocamento máximo de 0,005 Å, energia de corte de 450 eV e redes $2 \times 1 \times 1$ com um espaçamento de vácuo de 30 Å para evitar interações entre imagens de camada. Esses parâmetros foram empregados anteriormente para estudar a adsorção de moléculas pequenas em superfícies nanoestruturadas com resultados bem-sucedidos (JIANG; ZHANG; ZHANG; CHENG *et al.*, 2022; LIMA; GARGANO; GUERINI; PAURA, 2019; LIMA; CUNHA; MONTEIRO; ENDERS *et al.*, 2019; PAURA; DA CUNHA; DE OLIVEIRA NETO; E SILVA *et al.*, 2013; PAURA; DA CUNHA; MARTINS; E SILVA *et al.*, 2014).

A figura 3.1 mostra a configuração inicial para todos os casos aqui estudados. Aqui, H e V referem-se aos alinhamentos horizontal e vertical do O_2 em relação ao plano do Popg. O painel esquerdo mostra a vista superior do PopG com os átomos de carbono rotulados como C1

(preto) e C2 (azul). Esses átomos de carbono são substituídos por átomos de Pt e Si ou removidos para criar uma vaga.

Na figura 3.1 (a), o retângulo preto destaca a célula unitária do PopG, enquanto o painel direito mostra a configuração geral do sistema e as dimensões da rede. Observe que a rede PopG está posicionada 5 Å acima da parte inferior da caixa de simulação. A figura 3.1 (b) mostra as posições iniciais da molécula de O₂, com os painéis esquerdo e direito indicando as orientações horizontal (H) e vertical (V) da molécula de O₂ em relação a monocamada de PopG. A molécula de O₂ é colocada 3 Å acima do PopG em ambos os casos.

A estrutura do PopG consiste em 12 átomos em sua célula unitária, com um grupo plano P2mg (grupo no.7) e parâmetros de rede $\alpha = 3.68$ Å e $\beta = 9.11$ Å. Os átomos de carbono ocupam duas posições atômicas não equivalentes Wyckoff rotuladas de C1 e C2. Os comprimentos de ligação C1 – C1, C1 – C2 e C2 – C2 são 1.41 Å, 1.44 Å e 1.46 Å respectivamente. O painel esquerdo da figura 3.1 mostra a super célula 2 x 2 x 1 com parâmetros de rede $a = 7.38$ Å, $b = 9.14$ Å e $c = 30.00$ Å usados nas simulações. Os ângulos da rede são $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$.

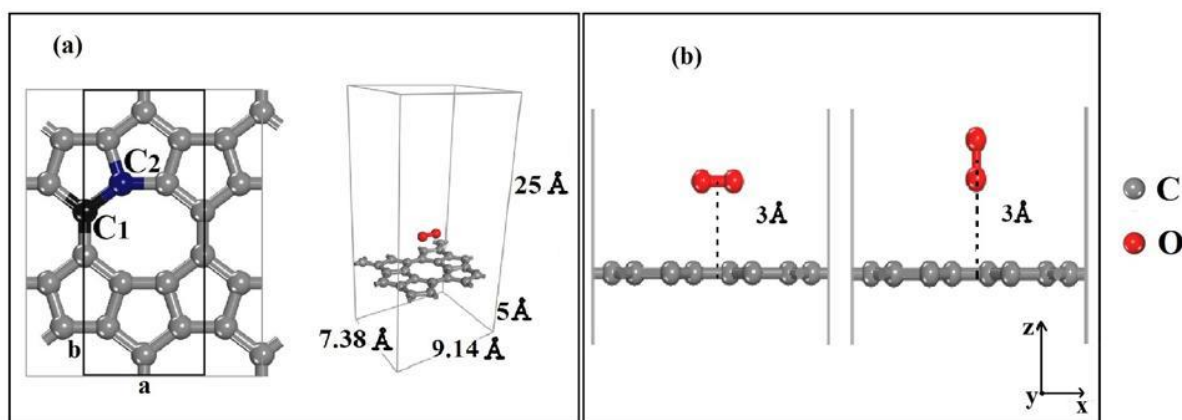


Figura 3.1. A configuração inicial das simulações é representada esquematicamente da seguinte forma: (a) O painel esquerdo mostra a vista superior da monocamada de PopG, enquanto o painel direito mostra a visão lateral do sistema completo. (b) O painel esquerdo e direito representam a orientação horizontal (H) e vertical (V) da molécula de O₂ em relação a monocamada de PopG. As esferas vermelha e cinza representam os átomos de carbono e oxigênio, respectivamente, e os balões cinzas denotam as C – C.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Adsorção no POP-grafeno

Com a finalidade didática a partir dessa seção o POP-grafeno passará a ser chamado de “Popg”. As configurações otimizadas para todos os sistemas de Popg@O₂ investigados neste estudo são apresentadas na Figura 4.6 (a-b) que mostram os resultados obtidos para os casos de Popg@O₂-V e Popg@O₂-H, respectivamente, sem alterações de dopantes. A energia de adsorção (E_{ads}) foi calculada utilizando a expressão: $E_{ads} = E_{(Popg+O_2)} - E_{Popg} - E_{O_2}$, onde E_{Popg} , E_{O_2} e $E_{(Popg+O_2)}$ representam as energias totais para Popg isolado, O₂ isolado e O₂ adsorvido na superfície Popg, respectivamente.

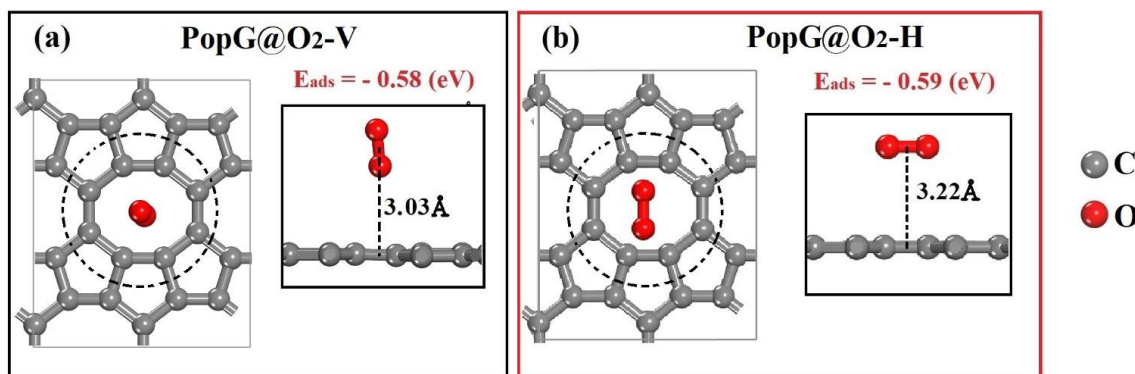


Figura 4.6. A configuração otimizada para os casos primitivos é esquematicamente representada na Figura (a) para Popg@O₂-V e na Figura (b) para Popg@O₂-H. No código de cores, as esferas vermelha e cinzenta representam átomos de oxigénio e de carbono. As ligações C-C são denotadas por linhas cinzas. A configuração com menor energia de adsorção é realçada com um retângulo vermelho.

Em ambos os casos, a molécula O₂ foi deslocada da sua posição inicial, com distâncias de adsorção de 3,03 e 3,22 Å para Popg@O₂-V (Figura 4.6 (a)) e Popg@O₂-H (Figura 4.6 (b)), respectivamente. As energias de adsorção nos casos primitivos são semelhantes, com $E_{ads} = -0,58$ eV para Popg@O₂-V e $E_{ads} = -0,59$ eV para Popg@O₂-H. Notavelmente, a molécula de

O₂ foi adsorvida no centro do anel octagonal, sugerindo que a adsorção de O₂ em Popg puro é independente da orientação. Estas energias e distâncias de adsorção indicam um mecanismo de fisisorção.

A Figura 4.7 apresenta os resultados da otimização da geometria para uma monocamada Popg dopada com um átomo de platina. Especificamente, as Figuras 4.7 (a), (b), (c) e (d) mostram os resultados da otimização para Popg-C1/Pt@O₂-H, Popg-C2/Pt@O₂-H, Popg-C1/Pt@O₂-V e Popg-C2/Pt@O₂-V, respectivamente. Os rótulos C1/Pt e C2/Pt indicam que os átomos C1 e C2 (já apresentados na Figura 1) foram substituídos pelo dopante platina. O mesmo código de cor utilizado na Figura 4.6 é adotado, com a adição de esferas amarelas para representar os átomos de platina. O retângulo vermelho destaca a configuração com a menor energia de adsorção. As energias de adsorção calculadas são -1,86 eV (Popg-C1/Pt@O₂-H), -1,13 eV (Popg-C2/Pt@O₂-H), -1,85 eV (Popg-C1/Pt@O₂-V) e -1,70 eV (Popg-C2/Pt@O₂-V).

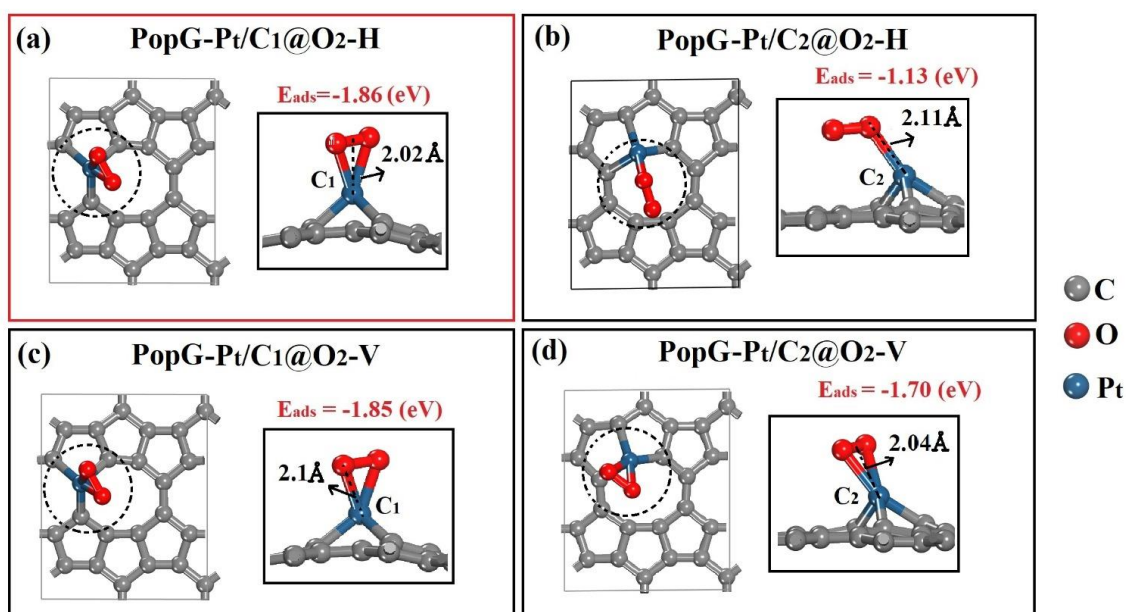


Figura 4.7. As configurações otimizadas para caixas com platina, nomeadas de Popg-C1/Pt@O₂-H, Popg-C2/Pt@O₂-H, Popg-C1/Pt@O₂-V e Popg-C2/Pt@O₂-V, estão esquematicamente representadas em (a), (b), (c) e (d), respectivamente. O código de cor nos esquemas denota os átomos de oxigênio, carbono e platina com esferas vermelhas, cinzentas e azuis, respectivamente. As ligações C-C são representadas pelas linhas cinzas, enquanto a configuração com a menor energia de adsorção é realçada por um retângulo vermelho.

A dependência dos E_{ads} da orientação da molécula O_2 é relativamente pequena para os casos Popg-C1/Pt@ O_2 -H (Figura 4.7 (a)) e Popg-C1/Pt@ O_2 -V (Figura 4.7 (c)). Contudo, nos casos de Popg-C2/Pt@ O_2 -H e Popg-C2/Pt@ O_2 -V (ver Figuras 4.7 (b,d)), a orientação de O_2 e o átomo dopado de Pt na posição C2 podem alterar a tendência de adsorção. Esta outra via de adsorção reduz a E_{ads} em comparação com os casos mostrados nas Figuras 4.7 (a,c). Mais tarde, mostraremos que as energias de adsorção tendem a ser mais baixas no centro dos anéis octagonais do Popg.

As distâncias de adsorção são de 2,02, 2,11, 2,10 e 2,04 Å para os casos de Popg-C1/Pt@ O_2 -H, Popg-C2/Pt@ O_2 -H, Popg-C1/Pt@ O_2 -V e Popg-C2/Pt@ O_2 -V, respectivamente. As configurações finais de O_2 podem apresentar ângulos entre 0-90 em relação ao eixo a. Geralmente, as distâncias de adsorção (distâncias de ligação Pt-O nestes casos) são independentes das configurações iniciais de O_2 e doping. Estes resultados indicam que o dopante domina o mecanismo de adsorção. As energias de adsorção e as distâncias obtidas para o Popg dopado ao interagir com O_2 indicam um mecanismo de adsorção química. Os resultados da otimização da geometria para Popg-C1/Si@ O_2 -H, Popg-C2/Si@ O_2 -H, Popg-C1/Si@ O_2 -V e Popg-C2/Si@ O_2 -V são mostrados nas Figuras 4.8 (a-d), seguindo uma abordagem semelhante aos casos discutidos anteriormente.

Os rótulos C1/Si e C2/Si indicam que o dopante de silício substitui os átomos C1 e C2 (consultar a Figura 3.1). O código de cor utilizado é o mesmo da Figura 4.7, exceto para os átomos de silício representados por esferas amarelas. O retângulo vermelho destaca a configuração com a menor energia de adsorção. As energias de adsorção calculadas são -2,38 eV (Popg-C1/Si@ O_2 -H), -2,50 eV (Popg-C2/Si@ O_2 -H), -2,26 eV (Popg-C1/Si@ O_2 -V) e -2,52 eV (Popg-C2/Si@ O_2 -V). Como anteriormente observado, as energias de adsorção tendem a não depender da orientação da molécula O_2 para as mesmas configurações de malha, como ilustrado na Figura 4.8 (a-d).

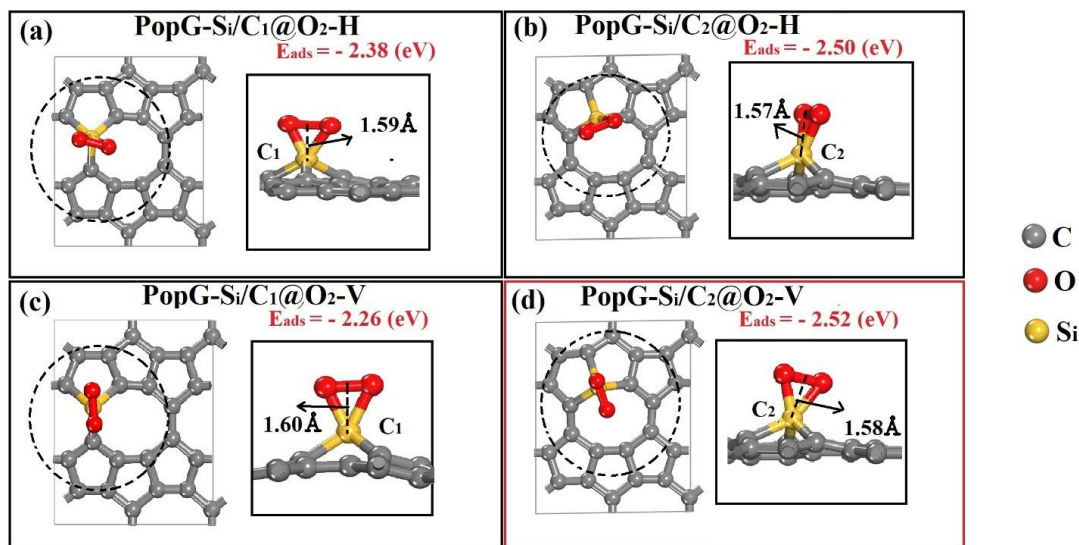


Figura 4.8. (a-d) mostram representações esquemáticas das configurações otimizadas para os estojos revestidos a silicone: Popg-C1/Si@O₂-H, Popg-C2/Si@O₂-H, Popg-C1/Si@O₂-V e Popg-C2/Si@O₂-V, respectivamente. No código de cores, os átomos de oxigénio, carbono e silício são representados por esferas vermelhas, cinzentas e amarelas, respectivamente, enquanto as ligações C-C são mostradas como linhas cinzas. A configuração com a menor energia de adsorção é realçada por um retângulo vermelho.

Em contraste com o que se observou no caso primitivo, a molécula de O₂ tende a ser posicionada quase horizontalmente em relação à superfície Popg, no caso de Popg dopado com silicone. As configurações finais de O₂ podem ter ângulos entre 0 e 90 graus para o eixo a, e as distâncias de adsorção são de 1,59, 1,57, 1,60 e 1,58 Å para os casos de Popg-C1/Si@O₂-H, Popg-C2/Si@O₂-H, Popg-C1/Si@O₂-V e Popg-C2/Si@O₂-V, respectivamente. Geralmente, as distâncias de adsorção (distâncias de ligação Si-O nestes casos) são também independentes das configurações iniciais de O₂ e doping. Tal como anteriormente observado para os casos de Popg dopados com Pt, estes resultados sugerem que o dopante domina o mecanismo de adsorção. As energias de adsorção e as distâncias obtidas para o Popg dopado com Si interagindo com o O₂ sugerem um mecanismo de adsorção química.

A Figura 4.9, ilustra o mecanismo de adsorção de O₂ nas grelhas de abertura de vagas (PopG-DEF). Nas Figuras 4.9 (a-b), apresentamos os casos em que a vaga foi gerada pela remoção do átomo C2 (ver Figura 1) e a molécula O₂ foi colocada horizontal e verticalmente

em relação à monocamada Popg, respectivamente. Uma vez que os resultados para a vacância C1 são semelhantes, mostramos apenas o caso da vacância C2. As energias de adsorção calculadas para ambos os casos são de cerca de -0,57 eV. As distâncias de adsorção são de 2,52 e 2,91 Å para Popg-DEF@O₂-H (Figura 4.9 (a)) e Popg-DEF@O₂-V (Figura 4.9 (b)), respectivamente. A orientação de O₂ na superfície Popg é também semelhante para estes casos. Estas características sugerem que a região de vacância domina o mecanismo de adsorção. Além disso, estas energias e distâncias de adsorção indicam um mecanismo de fisisorção.

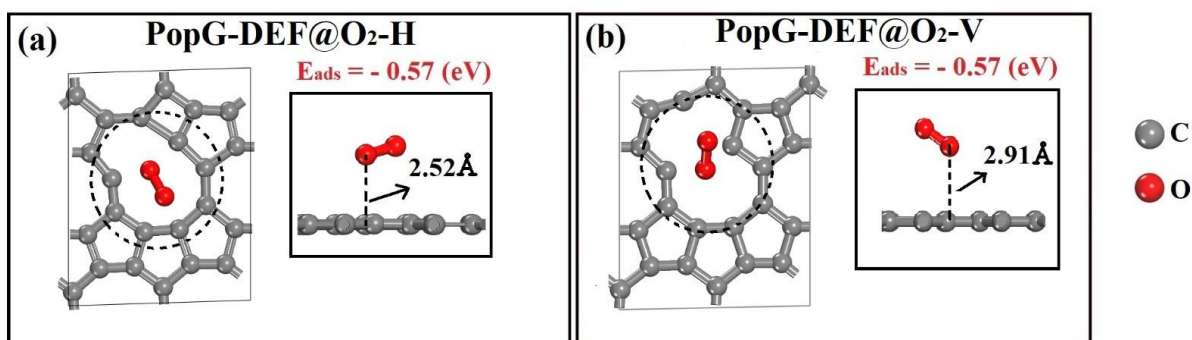


Figura 4.9. (a) e (b) mostram representações esquemáticas das configurações otimizadas para os casos de vacância: Popg-DEF/@O₂-H e Popg-DEF@O₂-V, respectivamente. No código de cores utilizado, os átomos de oxigênio e carbono são representados por vermelho e cinza, respectivamente, enquanto as ligações C-C são representadas por linhas cinzentas.

Agora, serão discutidas as propriedades eletrônicas dos casos do modelo Popg/O₂ com energias de adsorção mais baixas. A Figura 4.10 mostra a estrutura da banda eletrônica e a densidade projetada dos estados (PDOS) para quatro casos: Popg@O₂-H (Figura 4.10 (a,e)), Popg-C1/Pt@O₂-H (Figura 4.10 (b,f)), Popg-C2/Si@O₂-V (Figura 4.10 (c,g)) e Popg-DEF@O₂-V (Figura 4.10 (d,h)). Os estudos anteriores sobre o Popg puro e defeituoso podem ser encontrados nas referências (JIANG; XIONG; HUANG; LI *et al.*, 2022; WANG; YANG; CHEN; RUCKENSTEIN, 2018). Globalmente, o Popg dopado e o Popg dotado de vacância exibem uma abertura de cerca de 100 meV. As perturbações de adsorção, dopagem e vacância introduzem níveis planos intrabanda, como esperado. No caso do Popg@O₂-H, estes níveis planos ocorrem dentro da banda de condução devido à adsorção de O₂ (ver Figura 4.10 (a)). Em contraste, os casos de dopagem e de vacância apresentam níveis planos intrabanda em bandas de valência e de condução, como se pode ver na Figura 4.10 (b-d).

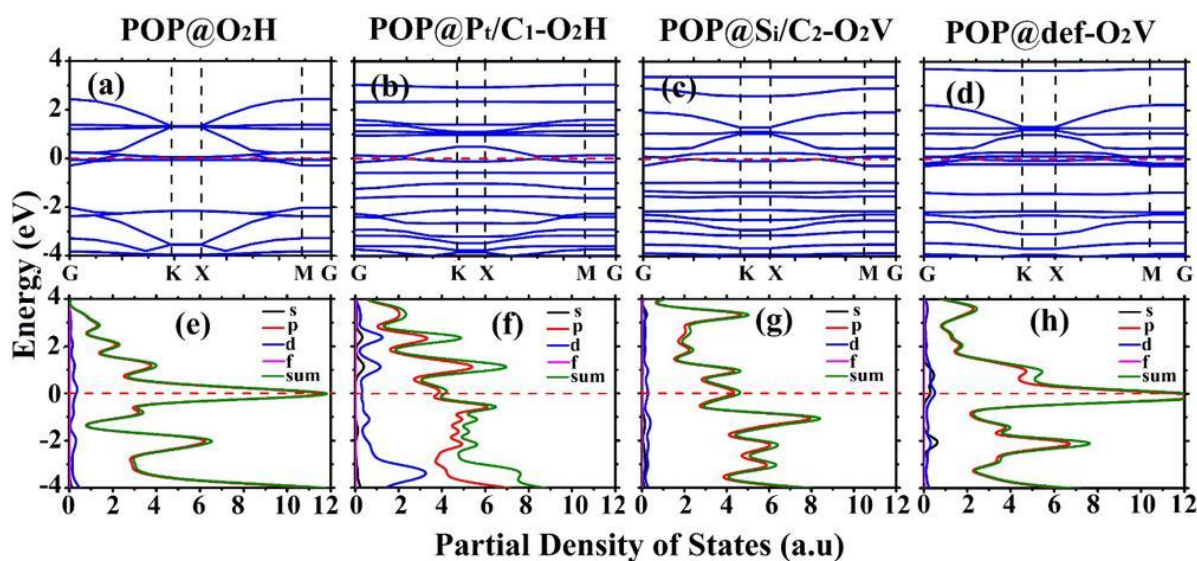


Figura 4.10. A estrutura da banda eletrônica e a sua densidade projetada de estados (PDOS) são exibidas para os seguintes casos: (a) Popg@O₂-H, (b) Popg-C1/Pt@O₂-H, (c) Popg-C2/Si@O₂-V e (d) Popg-DEF@O₂-V. As orbitais atômicas de valência consideradas em cada caso são indicadas na etiqueta do painel e o nível Fermi é representado por uma linha vermelha tracejada.

De acordo com a referência (WANG; YANG; CHEN; RUCKENSTEIN, 2018), o perfil geral da banda de Popg puro não é afetado por defeitos ou adsorção. Os níveis planos intrabanda observados na estrutura da banda de Popg@O₂-H, Popg-C1/Pt@O₂-H e Popg-C2/Si@O₂-V são atribuídos às orbitais atômicas de valência *d* (azul) e *f* (rosa), como mostrado nas Figuras 4.10 (e), (f) e (g), respectivamente. No caso Popg-C1/Pt@O₂-H, os níveis planos se devem principalmente ao orbital *d*, como ilustrado na Figura 4.10 (f). Para Popg-DEF@O₂-V, os níveis planos intrabanda próximos do nível Fermi surgem das ligações pendulares nas proximidades do defeito, levando a níveis planos *p* (ver Figura 4.10 (h)).

A Figura 4.11 ilustra a localização do orbital molecular mais alta ocupado (HOMO) e do orbital molecular mais baixo não ocupada (LUMO), também apenas para casos com menores energias de adsorção. Geralmente, o HOMO é distribuído sobre Popg, enquanto o LUMO tende a ser localizado sobre O₂, como mostrado nas Figuras 4.11 (a), (b) e (d). No caso dopado de Popg-C1/Pt@O₂-H (Figura 4.11 (b)), uma pequena porção de LUMO é distribuída sobre Popg, indicando uma ligeira transferência de carga de O₂ para Popg. No caso de transferência de carga mais elevada, Popg-C2/Si@O₂-V (Figura 4.11 (c)), o LUMO tende a ser localizado sobre Popg.

Para o caso com defeito de Popg-DEF@O₂-V, HOMO e LUMO podem ser encontrados sobre Popg e O₂, como ilustrado na Figura 4.11 (d). Neste padrão deslocalizado, uma porção de LUMO é distribuída sobre O₂ e Popg, aumentando grandemente a sua interação quando comparada com o caso primitivo de Popg@O₂-H (Figura 4.11 (a)).

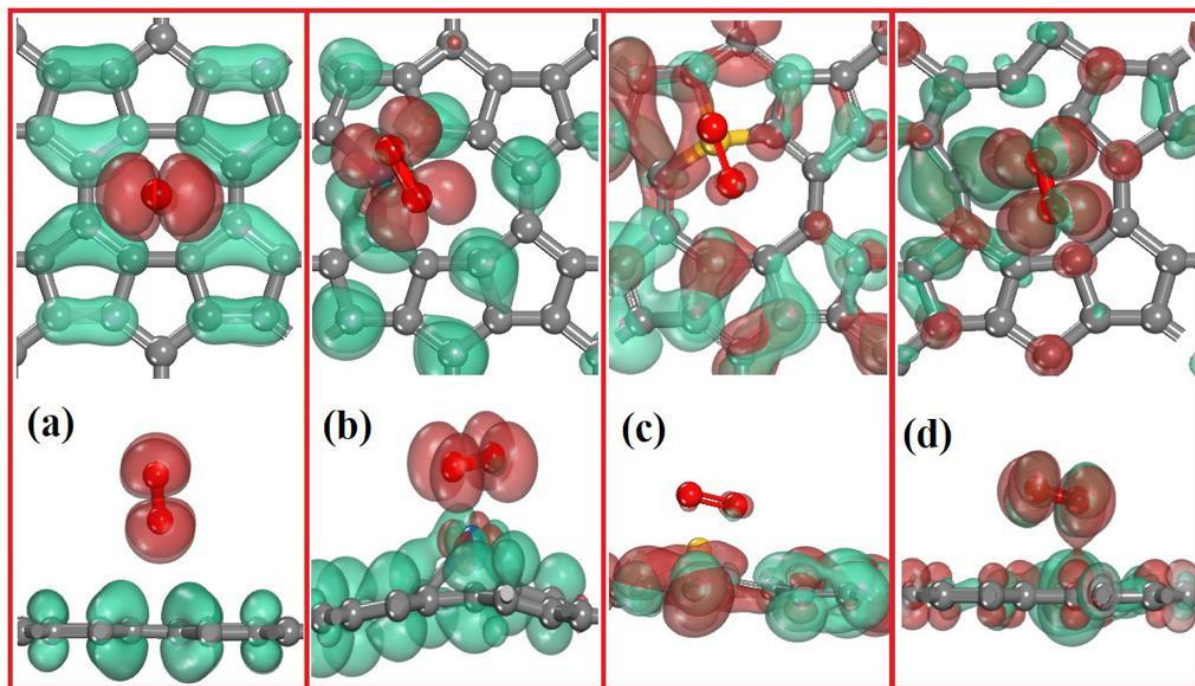


Figura 4.11. Representação esquemática da distribuição espacial da carga do HOMO e LUMO para os quatro casos: (a) Popg@O₂-H, (b) Popg-C1/Pt@O₂-H, (c) Popg-C2/Si@O₂-V e (d) Popg-DEF@O₂-V. O esquema de cores usa verde e vermelho para representar HOMO e LUMO, respectivamente, enquanto a cor prata representa os átomos de carbono/ ligação C–C. Os retângulos vermelhos nestes esquemas realçam os casos com menores energias de adsorção.

Para ampliar a descrição da capacidade de adsorção de O₂ do Popg puro, dopado e com a presença de vacâncias, apresentamos na Figura 4.12 os mapas de energia de adsorção para as configurações de energia mínima discutidas acima. O esquema de cores nesta figura indica as energias de adsorção, com valores mais altos e mais baixos representados pelas cores preto e branco, respectivamente. Para construir estes mapas, foram fixadas a posição z da molécula (em 3,0 Å) e variámos as suas posições x e y (com um passo de 0,5 Å) entre 0-8 Å e 0-10 Å, respectivamente, na superfície do Popg. Estes intervalos foram escolhidos para centralizar os defeitos nos mapas. Como se mostra na Figura 4.12 (a), nos casos do Popg puro e com vacância (ver Figuras 4.12 (a,b)), as regiões com menores energias de adsorção são as que se encontram

no centro dos octógonos e pentágonos e nas vacância, com energias de adsorção variando de -0,04 eV a -0,18 eV. Em contraste, nos casos de dopagem, as energias de menor interação encontram-se dentro e em torno das regiões defeituosas, como se pode ver nas Figuras 4.12 (c) e (d) para os casos Popg-C1/Pt@O₂-H e Popg-C2/Si@O₂-V, respectivamente. Nestes casos, as energias de adsorção variam de -0,09 eV a -0,75 eV.

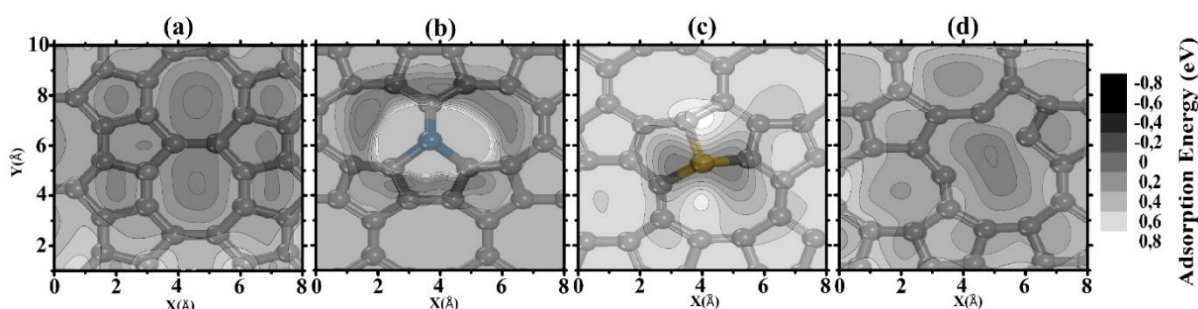


Figura 4.12. Mapas de energia de adsorção para quatro casos: (a) Popg@O₂-H, (b) Popg-DEF@O₂-V, (c) Popg-C1/Pt@O₂-H, e (d) Popg-C1/Si@O₂-V. As cores indicam os valores da energia de adsorção, com o preto e branco representando valores mais altos e mais baixos, respectivamente.

Finalmente, a Tabela 4.3 resume os valores obtidos para as energias e distâncias de adsorção, juntamente com o tempo de recuperação (τ) (TIMSORN; WONGCHOOSUK, 2020) e os valores de transferência de carga. τ é o tempo transitório para a adsorção da molécula, com sistemas com valores τ mais elevados indicando um melhor desempenho de adsorção.

Tabela 4.3. Cálculos das energias de adsorção (E_{ads} em eV), tempo de recuperação (τ em segundos), distância de equilíbrio (d em Å) e transferência de carga ($Q\tau$) de adsorção de O₂ em monocamadas de Popg puro, dopados e com capacidade de preenchimento de vagas.

Estrutura	E_{ads} (eV)	τ (s)	d (Å)	$Q\tau$ (e)
Popg@O ₂ -H	-0,59	$9,50 \times 10^{-3}$	3,22	-0,11
Popg@O ₂ -V	-0,58	$6,40 \times 10^{-3}$	3,03	-0,11
Popg@Pt/C ₁ -O ₂ -H	-1,86	--	2,02	-0,45
Popg@Pt/C ₁ -O ₂ -V	-1,85	--	2,11	-0,45

Popg@Pt/C ₂ -O ₂ -H	-1,13	--	2,10	-0,33
Popg@Pt/C ₂ -O ₂ -V	-1,70	--	2,04	-0,42
Popg@Si/C ₁ -O ₂ -H	-2,38	--	1,59	-0,70
Popg@Si/C ₁ -O ₂ -V	-2,26	--	1,57	-0,70
Popg@Si/C ₂ -O ₂ -H	-2,52	--	1,60	-0,71
Popg@Si/C ₂ -O ₂ -V	-2,50	--	1,58	-0,70
Popg-DEF@O ₂ -H	-0,57	4,440x10 ⁻³	2,52	-0,10
Popg-DEF@O ₂ -V	-0,57	4,440x10 ⁻³	2,91	-0,11

Fonte: Autoria própria, 2023.

O tempo de recuperação é calculado utilizando a fórmula $\tau = \nu^{-1} \times \exp(-E_{\text{ads}}/k_B T)$, onde ν é a frequência de oscilação da molécula (1012 s⁻¹ (PENG; CHO; QI; DAI, 2004)), k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura (298 K). Na Tabela 4.3, pode-se observar que τ e Q_t são diretamente proporcionais a E_{ads} . Para os sistemas que mostraram quimissorção, τ não foi calculado. Neste sentido, o sistema com um maior tempo de recuperação é Popg@O₂ (cerca de $9,50 \times 10^{-3}$ s). No entanto, todos os tempos de recuperação para os casos de Popg puro e dotado de vacâncias estão na mesma ordem de grandeza (10⁻³ s, consultar na Tabela 4.3). Os valores τ são suficientemente grandes para facilitar a interação Popg/O₂, o que pode alterar as propriedades eletrônicas Popg discutidas acima antes da difusão de O₂.

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusão

Em resumo, a dopagem de cristais de POP-grafeno com átomos de Pt e Si foi investigada usando métodos computacionais para verificar seus efeitos nas propriedades estruturais, eletrônicas e de adsorção de moléculas de O₂. Para isso, os átomos de carbonos C1 e C2 da estrutura do POP-grafeno foram escolhidos para a realização da dopagem com os átomos de Pt e Si. O método de DFT foi utilizado, juntamente com a aproximação GGA-PBE para obter as propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais. Já para as simulações de adsorção de O₂, usou-se o DFT com correções Van der Waals e aproximações de GGA-PBE. Os resultados evidenciaram que em comparação com a estrutura não dopada, os novos materiais apresentaram um ligeiro descolamento entre as bandas de valência e condução, o que pode favorecer um aparecimento de um *Gap*. Além disso, conforme os cálculos usados durante as simulações de adsorção, notou-se que as moléculas de O₂ podem sofrer fisissorção (nas monocamadas de POP-grafeno dopado com Pt e no POP-grafeno com altas densidades de vacâncias) ou quimissorção (nas monocamadas do POP-grafeno dopado com os átomos de Pt e Si). Outros pontos importantes ainda podem ser abordados:

- I) O processo de dopagem avaliado por cálculos teóricos provou ser um caso promissor para a modificação de características intrínsecas do POP-grafeno.
- II) Nos casos de POP-grafeno puro e com altas densidades de defeitos, a molécula de O₂ foi adsorvida no centro do anel octogonal e na região de vacância, respectivamente. Isto implica que a adsorção não é dependente da orientação nestas estruturas POP-grafeno.
- III) O anel octogonal e a região de vacância desempenham um papel significativo nos seus respectivos mecanismos de adsorção. E as energias de adsorção de -0,58 eV para ambos e as distâncias para estes casos indicam também um mecanismo de fisissorção. Nos casos de POP-grafeno dopados com Pt e Si, a presença de um dopante domina o mecanismo de adsorção.

- IV) As energias de adsorção e as distâncias obtidas para o POP-grafeno dopado ao interagir com O_2 indicam um mecanismo de quimissorção.
- V) O POP-grafeno dopado e com altas densidades de defeitos exibem uma abertura de cerca de 100 meV. As perturbações ocasionadas pela adsorção, dopagem e vacâncias introduzem níveis planos intrabanda, como esperado. Para o POP-grafeno puro, estes níveis planos ocorrem dentro da banda de condução, devido à adsorção de O_2 .

REFERÊNCIAS

ABBASI, A. DFT study of the effects of AlP pair doping on the structural and electronic properties of stanene nanosheets. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, 108, p. 34-43, 2019.

ABDELRAHIM, A. M.; ABD EL-MOGHNY, M. G.; EL-SHAKRE, M. E.; EL-DEAB, M. S. Double surface modification of graphite felt using a single facile step for electrolytic hydrogen production assisted by urea. **Electrochimica Acta**, 440, p. 141726, 2023/02/01/ 2023.

AHMAD, K.; KIM, H. Hydrothermally synthesized MoSe₂/rGO composite as electrode modifier for the construction of non-enzymatic urea sensor. **Materials Chemistry and Physics**, 286, p. 126206, 2022/07/01/ 2022.

ALANÍS MANZANO, E. I. Estudios ab initio y de la teoría de funcionales de la densidad de los primeros tres estados magnéticos del cúmulo Li¹³⁺. 2023.

ALAZMI, A. Synergistic effect of hydrothermal and physical activation approaches to fabricate activated carbon for energy storage applications. **Ceramics International**, 48, n. 15, p. 22131-22140, 2022/08/01/ 2022.

ÁLVAREZ-ZAPATERO, P.; HERRERO, A.; LEBON, A.; GALLEGO, L. *et al.* Ab initio study of lithium decoration of popgraphene and hydrogen storage capacity of the hybrid nanostructure. **International Journal of Hydrogen Energy**, 46, n. 29, p. 15724-15737, 2021.

ANDEZELM, J. K 鮚 Imel, C.; Klamt. **AJ Chem. Phys**, 103, p. 9312, 1995.

ARKHIPOV, V. I.; HEREMANS, P.; EMELIANOVA, E. V.; BÄSSLER, H. Effect of doping on the density-of-states distribution and carrier hopping in disordered organic semiconductors. **Physical Review B**, 71, n. 4, p. 045214, 01/28/ 2005.

BAIERLE, R. J.; ROSSO, E. F. Métodos de cálculo de estrutura eletrônica de materiais nanoestruturados. **Ciência e Natura**, p. 43-58, 2007.

BAJGAIN, S. K.; MOOKHERJEE, M.; DASGUPTA, R. Earth's core could be the largest terrestrial carbon reservoir. **Communications Earth & Environment**, 2, n. 1, p. 1-10, 2021-08-19 2021. OriginalPaper.

BAKHTA, S.; SADAoui, Z.; BOUAZIZI, N.; SAMIR, B. *et al.* Functional activated carbon: from synthesis to groundwater fluoride removal. 2022/01/14 2022.

BALAKRISHNAN, D.; PRAGATHISWARAN, C.; THANIKASALAM, K.; MOHANTA, Y. K. *et al.* Molecular Docking and In Vitro Inhibitory Effect of Polyaniline (PANI)/ZnO Nanocomposite on the Growth of Struvite Crystal: a Step Towards Control of UTI. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 194, n. 10, p. 4462-4476, 2022.

BANHART, F. Elemental carbon in the sp¹ hybridization. **ChemTexts**, 6, n. 1, p. 1-10, 2019-12-12 2019. OriginalPaper.

BAO, Y.; XU, S. Dopant-Induced Electric Fields and Their Influence on the Band-Edge Absorption of GaN. September 10, 2019 2019. research-article.

BAR-ON, Y. M.; PHILLIPS, R.; MILO, R. The biomass distribution on Earth. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 115, n. 25, p. 6506-6511, 2018.

BERGER, C.; SONG, Z.; LI, T.; LI, X. *et al.* Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. **The Journal of Physical Chemistry B**, 108, n. 52, p. 19912-19916, 2004.

BOEHM, H.; CLAUSS, A.; FISCHER, G.; HOFMANN, U. Dünnsche kohlenstoff-folien. **Zeitschrift Für Naturforschung B**, 17, n. 3, p. 150-153, 1962.

BOEHM, H.-P.; CLAUSS, A.; FISCHER, G.; HOFMANN, U. Das adsorptionsverhalten sehr dünner kohlenstoff-folien. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 316, n. 3-4, p. 119-127, 1962.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. *Ann. d. Phys.*, 84, p. 457, 1927.

CADIOLI, L. P.; SALLA, L. D. Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia. **Revista de Ciências exatas e tecnologia**, 1, n. 1, p. 98-105, 2006.

CALLISTER JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. **Rio de Janeiro: LTC**, 589, p. 249, 2002.

CHEN, J.-H.; AUTÈS, G.; ALEM, N.; GARGIULO, F. *et al.* Controlled growth of a line defect in graphene and implications for gate-tunable valley filtering. **Physical Review B**, 89, n. 12, p. 121407, 2014.

CHEN, J. H.; AUTÈS, G.; ALEM, N.; GARGIULO, F. *et al.* Controlled growth of a line defect in graphene and implications for gate-tunable valley filtering. **Physical Review B**, 89, n. 12, p. 121407, 03/14/ 2014.

CHEN, M.; YI, X.; HU, X.; ZHOU, X. *et al.* Correlation between the activity of Fe@(N, S, and P) doped graphene catalysts and the coordination environment: A density functional theory study. **International Journal of Hydrogen Energy**, 48, n. 1, p. 171-179, 2023.

CHU, Z.; LU, Y.; LIU, C. Preparation and characterization of laser-induced graphene derived from polyimide for dye-sensitized solar cell applications. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, p. 1-8, 2023.

COLOMBARI, F. M.; SILVA, M. A. R. D.; HOMSI, M. S.; SOUZA, B. R. L. D. *et al.* Graphitic carbon nitrides as platforms for single-atom photocatalysis. 2019/12/23 2019.

CORTÉS, J. J. B. Estructura electrónica y Método Hartree-Fock.

COSTA, T. L. A. Solução da equação de Schrödinger unidimensional independente do tempo por redes neurais. 2022.

CRAMER, C. J. **Essentials of computational chemistry: theories and models**. John Wiley & Sons, 2013. 1118712277.

DA SILVA, M. A. R.; SILVA, I. F.; XUE, Q.; LO, B. T. W. *et al.* Sustainable oxidation catalysis supported by light: Fe-poly (heptazine imide) as a heterogeneous single-atom photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, 304, p. 120965, 2022/05/01/ 2022.

DAS, H. T.; DUTTA, S.; BALAJI, T. E.; DAS, N. *et al.* Recent Trends in Carbon Nanotube Electrodes for Flexible Supercapacitors: A Review of Smart Energy Storage Device Assembly and Performance. **Chemosensors**, 10, n. 6, p. 223, 2022-06-13 2022. Review.

DEBBICHI, M.; ALHODAIB, A. Stability, electronic and magnetic properties of the penta-CoAsSe monolayer: a first-principles and Monte Carlo study. 2022/02/18 2022.

DELLEY, B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. **The Journal of chemical physics**, 92, n. 1, p. 508-517, 1990.

DELLEY, B. Hardness conserving semilocal pseudopotentials. **Physical Review B**, 66, n. 15, p. 155125, 2002.

DENG, J.; ZHANG, Y.; ZHAO, Y.; CHEN, P. *et al.* A Shape-Memory Supercapacitor Fiber. **Angewandte Chemie International Edition**, 54, n. 51, p. 15419-15423, 2015.

DINIZ, L. G. Estudo do dímero (H₂)₂ além da aproximação Born-Oppenheimer. 2008.

DONG, H.; ZHANG, Z.; FENG, Z.; KANG, J. *et al.* Origins of low lattice thermal conductivity in 2D carbon allotropes. **Journal of Materials Research and Technology**, 11, p. 1982-1990, 2021/03/01/ 2021.

FAN, X.; LI, J.; CHEN, G. New carbon allotropes with metallic conducting properties: a first-principles prediction. **RSC advances**, 7, n. 28, p. 17417-17426, 2017.

FARAJI, M.; MOHAMMADZADEH AYDISHEH, H. Rational Synthesis of a Highly Porous PANI-CNTs-PVC Film for High Performance Flexible Supercapacitor. **ChemElectroChem**, 5, n. 19, p. 2882-2892, 2018/10/01 2018. <https://doi.org/10.1002/celc.201800628>.

FERNANDEZMORAN, H., 1960, **Single-crystals of graphite and of mica as specimen supports for electron microscopy**. AMER INST PHYSICS CIRCULATION FULFILLMENT DIV, 500 SUNNYSIDE BLVD, WOODBURY 1840-1840.

FIEDLER, L.; SHAH, K.; BUSSMANN, M.; CANGI, A. Deep dive into machine learning density functional theory for materials science and chemistry. **Physical Review Materials**, 6, n. 4, p. 040301, 2022.

FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, 61, p. 126-148, 1930.

FRINK, L. J. D.; SALINGER, A. G.; SEARS, M. P.; WEINHOLD, J. D. *et al.* Numerical challenges in the application of density functional theory to biology and nanotechnology. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 14, n. 46, p. 12167, 2002.

GAO, P.; ZHANG, Y.; CHEN, X.; WU, Z. *et al.* OPGs: promising anode materials with high specific capacity and rate capability for Li/Na ion batteries. **Nanoscale**, 10, n. 37, p. 17942-17948, 2018.

GARZELLA, C.; COMINI, E.; TEMPESTI, E.; FRIGERI, C. *et al.* TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 68, n. 1, p. 189-196, 2000/08/25/ 2000.

GEDAM, N. N.; PADOLE, P. R.; RITHE, S. K.; CHAUDHARI, G. N. Ammonia gas sensor based on a spinel semiconductor, Co_{0.8}Ni_{0.2}Fe₂O₄ nanomaterial. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 50, n. 3, p. 296-300, 2009-03-23 2009. OriginalPaper.

GEHRINGER, D.; DENG, T.; POPOV, M. N.; HOLEC, D. Interactions between a H₂ Molecule and Carbon Nanostructures: A DFT Study. **C**, 6, n. 1, p. 16, 2020-03-24 2020. Article.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, 6, n. 3, p. 183-191, 2007.

GONG, Y.; ZHANG, X.; LIU, G.; WU, L. *et al.* Layer-controlled and wafer-scale synthesis of uniform and high-quality graphene films on a polycrystalline nickel catalyst. **Advanced Functional Materials**, 22, n. 15, p. 3153-3159, 2012.

GORKAN, T.; ÇALLIOĞLU, Ş.; DEMIRCI, S.; AKTÜRK, E. *et al.* Functional Carbon and Silicon Monolayers in Biphenylene Network. June 7, 2022 2022. research-article.

GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry**, 27, n. 15, p. 1787-1799, 2006.

GUO, L.; LIANG, C.; WANG, Y.; LI, T., 2016, **Sub-ppm level NO₂ sensor with sulfur doped graphene**. IEEE. 1-4.

HABIBPOUR, R.; AHMADI, A.; FAGHIHNASIRI, M.; AMANI, P. A comparative investigation of penta-graphene and Pt single atom@penta-graphene in H₂ and O₂ detection: DFT study with assessment of the van der Waals density functionals. **Applied Surface Science**, 528, p. 147043, 2020/10/30/ 2020.

HARUSSANI, M. M.; SAPUAN, S. M.; NADEEM, G.; RAFIN, T. *et al.* Recent applications of carbon-based composites in defence industry: A review. **Defence Technology**, 18, n. 8, p. 1281-1300, 2022/08/01/ 2022.

HEITLER, W. Erwin Schrödinger, 1887-1961. **Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society**, 7, n. 0, p. 221-228, 1961.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Density functional theory (DFT). **Phys. Rev**, 136, p. B864, 1964.

HUANG, M.; BAKHAREV, P. V.; WANG, Z.-J.; BISWAL, M. *et al.* Large-area single-crystal AB-bilayer and ABA-trilayer graphene grown on a Cu/Ni (111) foil. **Nature nanotechnology**, 15, n. 4, p. 289-295, 2020.

HUANG, Y.; SUTTER, E.; SHI, N. N.; ZHENG, J. *et al.* Reliable exfoliation of large-area high-quality flakes of graphene and other two-dimensional materials. **ACS nano**, 9, n. 11, p. 10612-10620, 2015.

IKRAM, M.; ASLAM, S.; HAIDER, A.; NAZ, S. *et al.* Doping of Mg on ZnO nanorods demonstrated improved photocatalytic degradation and antimicrobial potential with molecular docking analysis. **Nanoscale Research Letters**, 16, n. 1, p. 1-16, 2021.

JEON, I.; YOON, J.; AHN, N.; ATWA, M. *et al.* Carbon nanotubes versus graphene as flexible transparent electrodes in inverted perovskite solar cells. **The journal of physical chemistry letters**, 8, n. 21, p. 5395-5401, 2017.

JIANG, T.; XIONG, R.; HUANG, T.; LI, M. *et al.* Thermal conductivity of the popgraphene monolayer tailored by strain and defect: A molecular dynamics study. **Diamond and Related Materials**, 130, p. 109409, 2022.

JIANG, Z.; ZHANG, Y.; ZHANG, L.; CHENG, B. *et al.* Effect of calcination temperatures on photocatalytic H₂O₂-production activity of ZnO nanorods. **Chinese Journal of Catalysis**, 43, n. 2, p. 226-233, 2022/02/01/ 2022.

JIRÍČKOVÁ, A.; JANKOVSKÝ, O.; SOFER, Z.; SEDMIDUBSKÝ, D. Synthesis and Applications of Graphene Oxide. **Materials**, 15, n. 3, p. 920, 2022-01-25 2022. Review.

KALTSOYANNIS, N.; MCGRADY, J. E. **Principles and applications of density functional theory in inorganic chemistry II**. Springer Science & Business Media, 2004. 3540218610.

KAMRAN, U.; HEO, Y.-J.; LEE, J. W.; PARK, S.-J. Functionalized Carbon Materials for Electronic Devices: A Review. **Micromachines**, 10, n. 4, p. 234, 2019-04-03 2019. Review.

KHATUN, N.; ANITA; AMIN, R.; SEN, S. Bandgap tuning by lattice distortion in V and Ga doped TiO₂. <https://doi.org/10.1080/10584587.2018.1514870>, 16 Apr 2019 2019. research-article.

KIM, J.; PARK, H.; HANNON, J. B.; BEDELL, S. W. *et al.* Layer-resolved graphene transfer via engineered strain layers. **Science**, 342, n. 6160, p. 833-836, 2013.

KO, G.; KIM, H.-Y.; AHN, J.; PARK, Y.-M. *et al.* Graphene-based nitrogen dioxide gas sensors. **Current Applied Physics**, 10, n. 4, p. 1002-1004, 2010.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**, Wiley. VCH, Weinheim, Germany 2001.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

KOO, D.; JUNG, S.; SEO, J.; JEONG, G. *et al.* Flexible organic solar cells over 15% efficiency with polyimide-integrated graphene electrodes. **Joule**, 4, n. 5, p. 1021-1034, 2020.

KREIN, G. The Born-Oppenheimer approximation in an effective field theory framework. **XIII Quark Confinement and the Hadron Spectrum. 31 July-6 August 2018. Maynooth University (Confinement2018)**, p. 110, 2018.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical review b**, 59, n. 3, p. 1758, 1999.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical Review B**, 59, n. 3, p. 1758-1775, 01/15/ 1999.

KROTO, H. W. The stability of the fullerenes C_n, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. **Nature**, 329, n. 6139, p. 529-531, 1990. OriginalPaper.

KUMAR, N. R.; RADHAKRISHNAN, R. Electronic, optical and mechanical properties of lead-free halide double perovskites using first-principles density functional theory. **Materials Letters**, 227, p. 289-291, 2018.

KUMAR, R.; SAHOO, S.; JOANNI, E.; SINGH, R. K. *et al.* Recent progress in the synthesis of graphene and derived materials for next generation electrodes of high performance lithium ion batteries. **Progress in Energy and Combustion Science**, 75, p. 100786, 2019.

LANNOO, M.; SCHLÜTER, M.; SHAM, L. J. Calculation of the Kohn-Sham potential and its discontinuity for a model-semiconductor. **Physical Review B**, 32, n. 6, p. 3890-3899, 09/15/ 1985.

LEAL, R. C.; MOITA NETO, J. M.; LIMA, F. D. C. A.; FEITOSA, C. M. A química quântica na compreensão de teorias de química orgânica. **Química Nova**, 33, p. 1211-1215, 2010.

LEE, J. S.; KWON, O. S.; PARK, S. J.; PARK, E. Y. *et al.* Fabrication of ultrafine metal-oxide-decorated carbon nanofibers for DMMP sensor application. **ACS nano**, 5, n. 10, p. 7992-8001, 2011.

LEE, K.-H.; KIM, J.-W. Integrating Suppliers into Green Product Innovation Development: an Empirical Case Study in the Semiconductor Industry. **Business Strategy and the Environment**, 20, n. 8, p. 527-538, 2011/12/01 2011. <https://doi.org/10.1002/bse.714>.

LEE, S. W.; LEE, W.; HONG, Y.; LEE, G. *et al.* Recent advances in carbon material-based NO₂ gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 255, p. 1788-1804, 2018/02/01/ 2018.

LI, D.; YANG, T.; LIU, Z.; XIA, Y. *et al.* Green synthesis of graphite-based photo-Fenton nanocatalyst from waste tar via a self-reduction and solvent-free strategy. **Science of The Total Environment**, 824, p. 153772, 2022/06/10/ 2022.

LI, J.; CHEN, M.; SAMAD, A.; DONG, H. *et al.* Wafer-scale single-crystal monolayer graphene grown on sapphire substrate. **Nature Materials**, 21, n. 7, p. 740-747, 2022.

LI, X.; CAI, W.; AN, J.; KIM, S. *et al.* Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. **science**, 324, n. 5932, p. 1312-1314, 2009.

LI, X.; WANG, Q.; JENA, P. ψ -Graphene: A New Metallic Allotrope of Planar Carbon with Potential Applications as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 8, n. 14, p. 3234-3241, 2017/07/20 2017.

LI, Y.; ZHANG, J. Z. Hydrogen generation from photoelectrochemical water splitting based on nanomaterials. **Laser & Photonics Reviews**, 4, n. 4, p. 517-528, 2010/06/25 2010. <https://doi.org/10.1002/lpor.200910025>.

LIMA, I. T.; GARGANO, R.; GUERINI, S.; PAURA, E. N. C. A theoretical study of adsorbed non-metallic atoms on magnesium chloride monolayers. **New Journal of Chemistry**, 43, n. 20, p. 7778-7783, 2019.

LIMA, K. A. L.; CUNHA, W. F. D.; MONTEIRO, F. F.; ENDERS, B. G. *et al.* Adsorption of carbon dioxide and ammonia in transition metal-doped boron nitride nanotubes. **Journal of Molecular Modeling**, 25, p. 1-7, 2019.

LIMA, K. A. L.; JÚNIOR, M. L. P.; MONTEIRO, F. F.; RONCARATTI, L. F. *et al.* O₂ adsorption on defective Penta-Graphene lattices: A DFT study. **Chemical Physics Letters**, 763, p. 138229, 2021.

LIU, C.-Y. Government's role in developing a high-tech industry: the case of Taiwan's semiconductor industry. **Technovation**, 13, n. 5, p. 299-309, 1993/07/01/ 1993.

LIU, H.; RUAN, W.; ZHANG, Z.; ZHOU, Y. *et al.* Performance and mechanism of CuS-modified MWCNTs on mercury removal: Experimental and density functional theory study. **Fuel**, 309, p. 122238, 2022.

LIU, J.; BAO, S.; WANG, X. Applications of Graphene-Based Materials in Sensors: A Review. **Micromachines**, 13, n. 2, p. 184, 2022-01-26 2022. Review.

LIU, X.; CHENG, K.; LI, R.; JIA, Y. *et al.* Doping induced indirect-to-direct bandgap transition of two-dimensional Ga₂O₃. **Applied Surface Science**, 553, p. 149458, 2021/07/01/ 2021.

LLOBET, E. Gas sensors using carbon nanomaterials: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 179, p. 32-45, 2013.

LONE, M. Y.; KUMAR, A.; HUSAIN, S.; SINGH, R. C. *et al.* Fabrication of sensitive SWCNT sensor for trace level detection of reducing and oxidizing gases (NH₃ and NO₂) at room temperature. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, 108, p. 206-214, 2019.

LV, A.; PAN, Y.; CHI, L. Gas sensors based on polymer field-effect transistors. **Sensors**, 17, n. 1, p. 213, 2017.

LÖWDIN, P.-O.; MAYER, I. Some Studies of the General Hartree-Fock Method. *In*: LÖWDIN, P.-O. (Ed.). **Advances in Quantum Chemistry**: Academic Press, 1992. v. 24, p. 79-114.

MA, S. Bandgap modulation and hydrogen storage with Cr-doped BN sheets. <https://doi.org/10.1142/S021797921550160X>, 2015-09-07 2015. research-article.

MANI, G. K.; RAYAPPAN, J. B. B. A highly selective and wide range ammonia sensor— Nanostructured ZnO:Co thin film. **Materials Science and Engineering: B**, 191, p. 41-50, 2015/01/01/ 2015.

MARTINS, P.; IPT, I. D. P. T. D. E. D. S. P.-. Nanotecnologia e meio ambiente para uma sociedade sustentável. **Estud. soc**, 17, n. 34, p. 293-311, 12/2009 2009.

MATTA, C. F.; GILLESPIE, R. J. Understanding and Interpreting Molecular Electron Density Distributions. September 1, 2002 2002. research-article.

MENG, F.; LU, W.; LI, Q.; BYUN, J.-H. *et al.* Graphene-Based Fibers: A Review. **Advanced Materials**, 27, n. 35, p. 5113-5131, 2015/09/01 2015. <https://doi.org/10.1002/adma.201501126>.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical review B**, 13, n. 12, p. 5188, 1976.

MONTE, S. A. D.; VENTURA, E. A importância do método de Hartree no ensino de química quântica. **Química Nova**, 34, n. 3, p. 527-534, 2011.

MORADI, M.; NOEI, M.; PEYGHAN, A. A. DFT studies of Si-and Al-doping effects on the acetone sensing properties of BC3 graphene. **Molecular Physics**, 111, n. 21, p. 3320-3326, 2013.

MORGON, N. H. Theoretical Calculation of Proton Affinities Using Basis Set Functions Defined by the Generator Coordinate Method. **The Journal of Physical Chemistry A**, 102, n. 11, p. 2050-2054, 1998/03/01 1998.

MORGON, N. H. Computação em química teórica: informações técnicas. **Química Nova**, 24, n. 5, p. 676-682, 2001-10-01 2001.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. Métodos de química teórica e modelagem molecular. 2007.

MUKHERJEE, A.; OKOLIE, J. A.; ABDELRASOUL, A.; NIU, C. *et al.* Review of post-combustion carbon dioxide capture technologies using activated carbon. **Journal of Environmental Sciences**, 83, p. 46-63, 2019/09/01/ 2019.

NAG, A.; MITRA, A.; MUKHOPADHYAY, S. C. Graphene and its sensor-based applications: A review. **Sensors and Actuators A: Physical**, 270, p. 177-194, 2018/02/01/ 2018.

NAIR, R. V.; GUMMALURI, V. S.; MATHAM, M. V.; C, V. A review on optical bandgap engineering in TiO₂ nanostructures via doping and intrinsic vacancy modulation towards visible light applications - IOPscience. 2022-05-03 2022. Text.

NAUS, H. W. L. On the Quantum Mechanical Measurement Process. **Foundations of Physics**, 51, n. 1, p. 1, 2021/02/01 2021.

NICHOLSON, M. I. G. Química computacional: um estudo multidisciplinar dentro das subáreas da química através do modelo de Hartree-Fock. 2016.

NIKOLIC, M. A.-O.; MILOVANOVIC, V.; VASILJEVIC, Z. A.-O.; STAMENKOVIC, Z. A.-O. X. Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application. LID - 10.3390/s20226694 [doi] LID - 6694. n. 1424-8220 (Electronic).

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. 2004-10-22 2004. research-article.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.-E. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.

OKAZAKI-MAEDA, K.; MORIKAWA, Y.; TANAKA, S.; KOHYAMA, M. Structures of Pt clusters on graphene by first-principles calculations. **Surface Science**, 604, n. 2, p. 144-154, 2010/01/15/ 2010.

ONISHI, T. The Theoretical Study on the Bandgap Change in the Nitrogen-Doped Perovskite-Type Titanium Oxide of SrTiO₃. **Topics in Catalysis**, 53, n. 7, p. 566-570, 2010-04-08 2010. OriginalPaper.

ONUNDI, Y. B.; MAMUN, A. A.; KHATIB, M. F. A.; AHMED, Y. M. Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon. **International Journal of Environmental Science & Technology**, 7, n. 4, p. 751-758, 2010-09-01 2010. OriginalPaper.

P, G.; O, A.; T, B.; O, B. *et al.* Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. **Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal**, 29, n. 46, 11/22/2017 2017.

PADVI, M. N.; MOHOLKAR, A. V.; PRASAD, S. R.; N.R.PRASAD, N. R. A Critical Review on Design and Development of Gas Sensing Materials. **Engineered Science**, 15, p. 20-37, 2021.

PALANKOVSKI, V.; KAIBLINGER-GRUJIN, G.; SELBERHERR, S. Study of dopant-dependent band gap narrowing in compound semiconductor devices. **Materials Science and Engineering: B**, 66, n. 1-3, p. 46-49, 1999.

PANDA, J.; SINGHA, D.; PANDA, P. K.; TRIPATHY, B. C. *et al.* Experimental and DFT Study of Transition Metal Doping in a Zn-BDC MOF to Improve Electrical and Visible Light Absorption Properties. July 21, 2022 2022. research-article.

PANG, J.; MENDES, R. G.; WROBEL, P. S.; WLODARSKI, M. D. *et al.* Self-terminating confinement approach for large-area uniform monolayer graphene directly over Si/SiO_x by chemical vapor deposition. **ACS nano**, 11, n. 2, p. 1946-1956, 2017.

PANG, S.; ENGLERT, J. M.; TSAO, H. N.; HERNANDEZ, Y. *et al.* Extrinsic corrugation-assisted mechanical exfoliation of monolayer graphene. **Advanced Materials**, 22, n. 47, p. 5374-5377, 2010.

PARANJOTHY, M.; SUN, R.; ZHUANG, Y.; HASE, W. L. Direct chemical dynamics simulations: coupling of classical and quasiclassical trajectories with electronic structure theory. **WIREs Computational Molecular Science**, 3, n. 3, p. 296-316, 2013/05/01 2013. <https://doi.org/10.1002/wcms.1132>.

PARK, C. S.; ZHAO, Y.; LEE, J.-H.; WHANG, D. *et al.* Tunable bandgap of a single layer graphene doped by the manganese oxide using the electrochemical doping. 2013-01-24 2013. research-article.

PAURA, E. N. C. Estudo da Interação de nanotubos de Carbono e Nitreto de Boro funcionalizados com a molecula de CO₂. 2014.

PAURA, E. N. C.; DA CUNHA, W. F.; DE OLIVEIRA NETO, P. H.; E SILVA, G. M. *et al.* Vibrational and electronic structure analysis of a carbon dioxide interaction with functionalized single-walled carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry A**, 117, n. 13, p. 2854-2861, 2013.

PAURA, E. N. C.; DA CUNHA, W. F.; MARTINS, J. B. L.; E SILVA, G. M. *et al.* Carbon dioxide adsorption on doped boron nitride nanotubes. **Rsc Advances**, 4, n. 54, p. 28249-28258, 2014.

PEARCE, R.; IAKIMOV, T.; ANDERSSON, M.; HULTMAN, L. *et al.* Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO₂ detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 155, n. 2, p. 451-455, 2011.

PEARSON, R. G.; PALKE, W. E. Electron density functions for simple molecules. 1980-04 1980. research-article.

PENG, S.; CHO, K.; QI, P.; DAI, H. Ab initio study of CNT NO₂ gas sensor. **Chemical Physics Letters**, 387, n. 4-6, p. 271-276, 2004.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, 77, n. 18, p. 3865-3868, 10/28/ 1996.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical review B**, 45, n. 23, p. 13244, 1992.

PETRUSHENKO, I. K.; PETRUSHENKO, K. B. Hydrogen adsorption on graphene, hexagonal boron nitride, and graphene-like boron nitride-carbon heterostructures: A comparative theoretical study. **international journal of hydrogen energy**, 43, n. 2, p. 801-808, 2018.

PHIN, H.-Y.; ONG, Y.-T.; SIN, J.-C. Effect of carbon nanotubes loading on the photocatalytic activity of zinc oxide/carbon nanotubes photocatalyst synthesized via a modified sol-gel method. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 8, n. 3, p. 103222, 2020/06/01/ 2020.

PIMENTA, R. C. D. S. Estudo da viabilidade do uso da computação quântica para análise de propriedades de sólidos periódicos. 2022.

POPOV, M. N.; DENG, T.; GEHRINGER, D.; HOLEC, D. Adsorption of H₂ on Penta-Octa-Penta Graphene: Grand Canonical Monte Carlo Study. **C**, 6, n. 2, p. 20, 2020-04-01 2020. Article.

PROVASI, P. F.; MODESTO-COSTA, L.; SAMPAIO, F.; SILVA, T. *et al.* The Importance of the Density Functional Theory Exchange–Correlation Hartree–Fock Term in Magnetic Resonance: Application to an Aqueous Environment. **The Journal of Physical Chemistry A**, 2023.

RAD, A. S.; SHABESTARI, S. S.; MOHSENI, S.; AGHOUSI, S. A. Study on the adsorption properties of O₃, SO₂, and SO₃ on B-doped graphene using DFT calculations. **Journal of Solid State Chemistry**, 237, p. 204-210, 2016.

RAHMAN, F. Zinc oxide light-emitting diodes: a review. <https://doi.org/10.1117/1.OE.58.1.010901>, 2019-01-17 2019. Text.

RAJU, P.; LI, Q. Review—Semiconductor Materials and Devices for Gas Sensors - IOPscience. 2022-05-19 2022. Text.

RANGEL, E.; SANSORES, E. Theoretical study of hydrogen adsorption on nitrogen doped graphene decorated with palladium clusters. **International Journal of Hydrogen Energy**, 39, n. 12, p. 6558-6566, 2014.

RANGEL, F. C. Uma abordagem sobre índices de ligação e sua aplicação no estudo das ligações dihidrogênio. 2006.

RAZA, A.; HASSAN, J. Z.; IKRAM, M.; NAZ, S. *et al.* Molecular docking and DFT analyses of magnetic cobalt doped MoS₂ and BN nanocomposites for catalytic and antimicrobial explorations. **Surfaces and Interfaces**, 27, p. 101571, 2021/12/01/ 2021.

RIGHETTONI, M.; AMANN, A.; PRATSINIS, S. E. Breath analysis by nanostructured metal oxides as chemo-resistive gas sensors. **Materials Today**, 18, n. 3, p. 163-171, 2015/04/01/ 2015.

RODRIGUES, J. B. P. Formalismo matemático da dinâmica molecular de Car-Parrinello. 2012.

RODRÍGUEZ, J. I.; AYERS, P. W.; GÖTZ, A. W.; CASTILLO-ALVARADO, F. D. L. Virial theorem in the Kohn–Sham density-functional theory formalism: Accurate calculation of the atomic quantum theory of atoms in molecules energies. **The Journal of chemical physics**, 131, n. 2, p. 021101, 2009.

ROGACH, A. L.; GAPONIK, N.; LUPTON, J. M.; BERTONI, C. *et al.* Light-Emitting Diodes with Semiconductor Nanocrystals. **Angewandte Chemie International Edition**, 47, n. 35, p. 6538-6549, 2008/08/18 2008. <https://doi.org/10.1002/anie.200705109>.

ROMBACH, J.; BIERWAGEN, O.; PAPADOGIANNI, A.; MISCHO, M. *et al.* Electrical conductivity and gas-sensing properties of Mg-doped and undoped single-crystalline In₂O₃ thin films: bulk vs. surface. **Procedia engineering**, 120, p. 79-82, 2015.

ROSA, D. D. S. Estados ligados de um sistema quântico de três de corpos em duas dimensões na aproximação Born-Oppenheimer. 2016.

RÜMMELI, M. H.; ROCHA, C. G.; ORTMANN, F.; IBRAHIM, I. *et al.* Graphene: Piecing it together. **Advanced Materials**, 23, n. 39, p. 4471-4490, 2011.

SABOOR, F. H.; UEDA, T.; KAMADA, K.; HYODO, T. *et al.* Enhanced NO₂ gas sensing performance of bare and Pd-loaded SnO₂ thick film sensors under UV-light irradiation at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 223, p. 429-439, 2016.

SANG, L.; HU, J.; ZOU, R.; KOIDE, Y. *et al.* Arbitrary Multicolor Photodetection by Hetero-integrated Semiconductor Nanostructures. **Scientific Reports**, 3, n. 1, p. 1-8, 2013-08-06 2013. OriginalPaper.

SANTOS, F. A. D. Estudo teórico das reações do intermediário criegee óxido de formaldeído (CH₂OO) com o dióxido de enxofre e com a água utilizando a dinâmica molecular de Carpparinello. 2014.

SAVIN, A.; NESPER, R.; WENGERT, S.; FÄSSLER, T. F. ELF: The Electron Localization Function. **Angewandte Chemie International Edition in English**, 36, n. 17, p. 1808-1832, 1997.

SELVAM, N. C. S.; KUMAR, R. T.; KENNEDY, L. J.; VIJAYA, J. J. Comparative study of microwave and conventional methods for the preparation and optical properties of novel MgO-micro and nano-structures. **Journal of Alloys and Compounds**, 509, n. 41, p. 9809-9815, 2011.

SHIMIZU, Y.; EGASHIRA, M. Basic Aspects and Challenges of Semiconductor Gas Sensors. **MRS Bulletin**, 24, n. 6, p. 18-24, 1999.

SHUKLA, A.; KUMAR, R.; MAZHER, J.; BALAN, A. Graphene made easy: High quality, large-area samples. **Solid State Communications**, 149, n. 17-18, p. 718-721, 2009.

SILVA, J. R. D. Aproximação de Hartree–fock-roothann em poços quânticos unidimensionais: uma proposta de transposição didática. 2014.

SILVA, N. G. D. Aplicação de métodos de química teórica computacional: três estudos de casos experimentais. 2021.

SILVA, V. H. C. Estudo teórico da adsorção do glicerol e dos gases NO₂, NC, O₂ e H₂ com a fitalocianina de alumínio e de magnésio com possíveis aplicações tecnológicas. 2009.

SIMÕES, A. Z.; RICCARDI, C. S.; CAVALCANTE, L. S.; GONZALEZ, A. H. M. *et al.* Size effects of polycrystalline lanthanum modified Bi₄Ti₃O₁₂ thin films. **Materials Research Bulletin**, 43, n. 1, p. 158-167, 2008/01/08/ 2008.

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, 48, n. 8, p. 2127-2150, 2010/07/01/ 2010.

SOLOMONS, T. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. Limusa, 1999. v. QD251. 2. S64 1979.). 9681809823.

SOSA, I. O.; NOGUEZ, C.; BARRERA, R. G. Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes. **The Journal of Physical Chemistry B**, 107, n. 26, p. 6269-6275, 2003.

SU, X.; SI, P.; HOU, Q.; KONG, X. *et al.* First-principles study on the bandgap modulation of Be and Mg co-doped ZnO systems. **Physica B: Condensed Matter**, 404, n. 12, p. 1794-1798, 2009/06/01/ 2009.

SULPIZI, M.; FOLKERS, G.; ROTHLSBERGER, U.; CARLONI, P. *et al.* Applications of density functional theory-based methods in medicinal chemistry. **Quantitative Structure-Activity Relationships**, 21, n. 2, p. 173-181, 2002.

SUN, S.; SHI, X.-L.; LIU, W.-D.; WU, T. *et al.* Cheap, Large-Scale, and High-Performance Graphite-Based Flexible Thermoelectric Materials and Devices with Supernormal Industry Feasibility. February 7, 2022 2022. research-article.

SUTTER, P. W.; FLEGE, J.-I.; SUTTER, E. A. Epitaxial graphene on ruthenium. **Nature materials**, 7, n. 5, p. 406-411, 2008.

TAO, X.; SHI, W.; ZENG, B.; ZHAO, Y. *et al.* Photoinduced Surface Activation of Semiconductor Photocatalysts under Reaction Conditions: A Commonly Overlooked Phenomenon in Photocatalysis. May 4, 2020 2020. rapid-communication.

TEIXEIRA, I. F.; BARBOSA, E. C. M.; TSANG, S. C. E.; CAMARGO, P. H. C. Carbon nitrides and metal nanoparticles: from controlled synthesis to design principles for improved photocatalysis. 2018/09/20 2018.

THOMAS, L. H., **The calculation of atomic fields**. Cambridge University Press. 542-548.

TIMSORN, K.; WONGCHOOSUK, C. Adsorption of NO₂, HCN, HCHO and CO on pristine and amine functionalized boron nitride nanotubes by self-consistent charge density functional tight-binding method. **Materials Research Express**, 7, n. 5, p. 055005, 2020.

TOMA, H. E.; ARAKI, K. O gigantesco e promissor mundo do muito pequeno. **Física Hoje-Uma aventura pela natureza: dos átomos ao universo**, 2007.

UGWU, L. I.; MORGAN, Y.; IBRAHIM, H. Application of density functional theory and machine learning in heterogenous-based catalytic reactions for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, 47, n. 4, p. 2245-2267, 2022.

V, K. H.; R, T.; S, N. C.; KHAN, M. I. *et al.* A review on electrical and gas-sensing properties of reduced graphene oxide-metal oxide nanocomposites. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-11, 2022-09-03 2022. ReviewPaper.

VELO-GALA, I.; LÓPEZ-PENÁLVER, J. J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J. Activated carbon as photocatalyst of reactions in aqueous phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, 142-143, p. 694-704, 2013/10/01/ 2013.

VU, M.-H.; SAKAR, M.; DO, T.-O. Insights into the Recent Progress and Advanced Materials for Photocatalytic Nitrogen Fixation for Ammonia (NH₃) Production. **Catalysts**, 8, n. 12, p. 621, 2018-12-04 2018. Review.

WANG, B.; WANG, L.; HAO, Z.; LUO, Y. Study on improving visible light photocatalytic activity of Ag₃PO₄ through morphology control. **Catalysis Communications**, 58, p. 117-121, 2015/01/05/ 2015.

WANG, K.; LI, K.; WANG, F. Study on the Adsorption Properties and Mechanisms of CO on Nickel Surfaces Based on Density Functional Theory. **Energies**, 16, n. 1, p. 525, 2023.

WANG, M.; HUANG, M.; LUO, D.; LI, Y. *et al.* Single-crystal, large-area, fold-free monolayer graphene. **Nature**, 596, n. 7873, p. 519-524, 2021.

WANG, S.; YANG, B.; CHEN, H.; RUCKENSTEIN, E. Popgraphene: a new 2D planar carbon allotrope composed of 5–8–5 carbon rings for high-performance lithium-ion battery anodes from bottom-up programming. 2018/02/27 2018.

WANG, Z.; ZHOU, X.-F.; ZHANG, X.; ZHU, Q. *et al.* Phagraphene: A Low-Energy Graphene Allotrope Composed of 5–6–7 Carbon Rings with Distorted Dirac Cones. **Nano Letters**, 15, n. 9, p. 6182-6186, 2015/09/09 2015.

WEI, C.; AKINWOLEMIWA, B.; YU, L.; HU, D. *et al.* 7 - Polymer Composites with Functionalized Carbon Nanotube and Graphene. In: PIELICHOWSKI, K. e MAJKA, T. M. (Ed.). **Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles**: Elsevier, 2019. p. 211-248.

WU, M.-H.; CHENG, C.-H.; LAI, C.-S.; PAN, T.-M. Structural properties and sensing performance of high-k Sm₂O₃ membrane-based electrolyte–insulator–semiconductor for pH and urea detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 138, n. 1, p. 221-227, 2009/04/24/ 2009.

WU, Y.; WANG, B.; MA, Y.; HUANG, Y. *et al.* Efficient and large-scale synthesis of few-layered graphene using an arc-discharge method and conductivity studies of the resulting films. **Nano Research**, 3, n. 9, p. 661-669, 2010.

XIAOYUE, F.; HSIAO, K. S.; CHODAVARAPU, V. P.; TITUS, A. H. *et al.* Colorimetric porous photonic bandgap sensors with integrated CMOS color detectors. **IEEE Sensors Journal**, 6, n. 3, p. 661-667, 2006.

YACAMÁN, M. J.; ASCENCIO, J. A.; LIU, H. B.; GARDEA-TORRESDEY, J. Structure shape and stability of nanometric sized particles. 2001-08-08 2001. research-article.

YANG, G.; LI, L.; LEE, W. B.; NG, M. C. Structure of graphene and its disorders: a review. **Science and technology of advanced materials**, 19, n. 1, p. 613-648, 2018.

YE, N.; YANG, Z.; LIU, Y. Applications of density functional theory in COVID-19 drug modeling. **Drug Discovery Today**, 27, n. 5, p. 1411-1419, 2022.

YU, W.; SISI, L.; HAIYAN, Y.; JIE, L. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. **RSC advances**, 10, n. 26, p. 15328-15345, 2020.

ZANATTA, G.; GOTTFRIED, C.; SILVA, A. M.; CAETANO, E. W. S. *et al.* L-asparagine crystals with wide gap semiconductor features: Optical absorption measurements and density functional theory computations. 2014-03-31 2014. research-article.

ZARBIN, A. J. Química de (nano) materiais. **Química nova**, 30, p. 1469-1479, 2007.

ZENG, X.; LIU, Y.; HU, X.; ZHANG, X. Photoredox catalysis over semiconductors for light-driven hydrogen peroxide production. 2021/01/26 2021.

ZHANG, J.; LEI, Y.; CAO, S.; HU, W. *et al.* Photocatalytic hydrogen production from seawater under full solar spectrum without sacrificial reagents using TiO₂ nanoparticles. **Nano Research**, 15, n. 3, p. 2013-2022, 2021-12-10 2021. OriginalPaper.

ZHENG, Z.; ZHANG, L.; SONG, W.; FENG, S. *et al.* Gallium nitride-based complementary logic integrated circuits. **Nature Electronics**, 4, n. 8, p. 595-603, 2021-07-19 2021. OriginalPaper.

ZHU, K.; WEN, C.; ALJARB, A. A.; XUE, F. *et al.* The development of integrated circuits based on two-dimensional materials. **Nature Electronics**, 4, n. 11, p. 775-785, 2021-11-22 2021. ReviewPaper.