



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS (CCET)  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**GIOVANDO MARQUES DE SOUSA**

**GRAFENO POROSO NITROGENADO (C<sub>2</sub>N-H<sub>2</sub>D): UM EXCELENTE SENSOR DE  
AMINOÁCIDOS NEUROTRANSMISSORES**

**SÃO LUÍS**

**Novembro, 2022**

GIOVANDO MARQUES DE SOUSA

GRAFENO POROSO NITROGENADO (C<sub>2</sub>N-H<sub>2</sub>D): UM EXCELENTE SENSOR DE  
AMINOÁCIDOS NEUROTRANSMISSORES

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientadora: Profa. Dra. Aldilene Saraiva Souza.

Coorientador: Prof. Dr. José Gadelha da Silva Filho.

SÃO LUÍS  
Novembro, 2022



Marques de Sousa, Giovando.

Grafeno poroso nitrogenado (C<sub>2</sub>N-h<sub>2</sub>D): um excelente sensor de aminoácidos neurotransmissores/ Giovando Marques de Sousa. – São Luís, 2022.

123 p.

Coorientador: José Gadelha da Silva Filho

Orientadora: Aldilene Saraiva Souza

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Física/CCET, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

1. Aminoácidos. 2. Grafeno poroso. 3. Biossensor. 4. DFT. I. da Silva Filho, José Gadelha. II. Saraiva Souza, Aldilene. III. Título.

GIOVANDO MARQUES DE SOUSA

GRAFENO POROSO NITROGENADO (C<sub>2</sub>N-H<sub>2</sub>D): UM EXCELENTE SENSOR DE  
AMINOÁCIDOS NEUROTRANSMISSORES

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

30/11/2022.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Jordan Del Nero  
Universidade Federal do Pará (UFPA)

---

Prof. Dr. Eduardo Costa Girão  
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

---

Prof. Dr. Alan Silva de Menezes  
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

---

Prof. Dr. José Gadelha da Silva Filho  
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)  
Coorientador

---

Profa. Dra. Aldilene Saraiva Souza  
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)  
Orientadora

À minha mãe, Carmina,

e

às minhas filhas amadas, Paloma e Mirella.

## AGRADECIMENTOS

Este momento é muito especial para mim e oportuno, portanto gostaria de registrar minha gratidão.

Em especial, agradeço à minha querida mãe, **Dona Carmina**. Seu eterno amor, zelo e cuidados sempre estiveram presentes na minha trajetória de vida, inclusive em meus estudos. Obrigado, mãe, amo muito a senhora!

A meu pai, **Dionísio Neto**. Seu apoio, cuidado e ensinamentos sempre me mostraram a face resiliente que um homem deve ter. Obrigado, “chefe”!

Com amor imenso, digo: “princesas do papai”, **Paloma** e **Mirella**, papai ama demais vocês! Aqui, agradecer é dedicar este momento para vocês, minhas vidas!

Não posso esquecer da minha esposa, **Natália**. Obrigado, “gatinha”! Você procurou me apoiar, ouvir e compreender, você faz parte disso.

Às minhas irmãs, **Mônica** e **Márcia** pelo amor e carinho.

À professora **Aldilene** que se dispôs a me orientar, mesmo que em tão pouco tempo, mostrando cuidado e paciência com excelente profissionalismo. Foram bons ensinamentos e discussões importantes, levarei para a vida.

Ao professor **José Gadelha** que esteve em conjunto com a professora **Aldilene** na minha orientação mostrando a mesma postura. Aprendi muito com o senhor, professor **José Gadelha**.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Física (PPGF) da UFMA pelo apoio e profissionalismo, dentre eles, gostaria de citar os Professores **Manoel Messias**, **Casana** e **Adalto**. Além disso, quero dizer que tive bons cursos ministrados, aprendi bastante.

Gostaria de lembrar dos meus professores da UFPI. Ao professor **Jonathan** que me mostrou o caminho da pesquisa. Sempre com incentivos, procurou me orientar durante o curso de mestrado. E ao professor **Eduardo** que esteve, também, no momento do mestrado com orientações e por me deixar participar do seu grupo de seminários. Lá sempre “rola” boas discussões de pesquisa. Por fim, Ao professor **José Pimentel** pelas excelentes aulas.

Aos meus colegas do curso de doutorado que se mostraram solícito em ajudar. Bom, dessa galera bacana tem o Marcos, Josberg (“Bergão”), Francisco (“Merte Chico”), Elvis e o David (colega egresso da UFPI). Fiz boas amizades.

À Lucymeire e Angra por estarem sempre à disposição para nos atender na coordenação do PPGF.

Ao CENAPAD da UNICAMP por me conceder acesso e suporte para a realização dos cálculos computacionais.

Agradeço, também, a CAPES pelo apoio financeiro. Ao IEMA por me conceder o período de afastamento de dois anos e meio. E à UFMA pela infraestrutura.

## RESUMO

Estudar as interações físico-químicas entre biomoléculas e estruturas bidimensionais à base de carbono pode auxiliar no desenvolvimento e caracterização de novos biossensores. A manipulação controlada de cada componente está relacionada à construção de receptores ou sensores que apresentam estruturas moleculares com diferentes conformações e consequentemente diferentes propriedades eletrônicas. Neste trabalho, estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas de diferentes aminoácidos neurotransmissores (NAAs) adsorvidos em uma camada bidimensional (2D) de poros nitrogenados de grafeno ( $C_2N-h2D$ ). Os neurotransmissores estão presentes em eventos sinápticos e transportam informações a outras células desempenhando assim uma função de biossinalização. Os aminoácidos tais como: ácido  $\gamma$ -aminobutírico (Gaba) e a Glicina são importantes neurotransmissores inibitórios do sistema nervoso central dos mamíferos, e desempenham um papel importante na regulação da excitabilidade neuronal ao longo de todo o sistema nervoso. Por sua vez o Glutamato é um neurotransmissor excitatório do sistema nervoso, sendo o mais comum em mamíferos. A diminuição dessas substâncias, bem como outros NAAs, provocam doenças psiquiátricas e neurológicas. Assim, a detecção e a quantificação destas moléculas são importantes para o diagnóstico rápido dessas disfunções. Materiais nanoestruturados à base de carbono tem sido utilizados no estudo e desenvolvimento de dispositivos capazes de mapear o bio sensoriamento molecular. Contudo, resultados recentes tem mostrado uma alta toxicidade destes materiais quando interagem com estruturas de aminoácidos. Em trabalhos recentes foi reportado que defeitos, vacâncias e dopagem com átomos de nitrogênio pode aumentar a força de interação entre moléculas e superfícies, além de apresentarem um baixo nível de toxicidade. Baseado nestas informações foi utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) para investigar a influência de uma monocamada semicondutora de poros nitrogenados de grafeno ( $C_2N-h2D$ ) sob os aminoácidos neurotransmissores Gaba, glicina e glutamato. Os resultados demonstraram que interações não covalentes e eletrostáticas governam o processo de adsorção física entre a monocamada de  $C_2N-h2D$  e os NAAs. Além disso, os resultados revelam que esta adsorção física é extremamente forte quando comparada com resultados anteriores para NAAs sob grafeno puro. Do ponto de vista de aplicação, foi demonstrado que a redistribuição de carga pode aumentar ou reduzir a resistividade eletrônica na superfície do  $C_2N-h2D$ , o que pode ser um excelente recurso para aplicação da estrutura de  $C_2N-h2D$  como um biossensor.

**Palavras-chave:** Aminoácidos; Grafeno poroso; Biossensor; DFT.

## ABSTRACT

Studying the physical-chemical interactions between biomolecules and two-dimensional carbon-based structures can assist in the development and characterization of new biosensors. The controlled manipulation of each component is related to the construction of receptors or sensors that show biomolecule structures with different conformations and consequently different electronic properties. In this work, we study the structural and electronic properties of different adsorbed neurotransmitters amino acids on one two-dimensional layer (2D) of nitrogenated holey graphene ( $C_2N-h2D$ ). The neurotransmitters are present in synaptic events and carry information to other cells performing thus a function of biosignaling. The amino acids such as:  $\gamma$ -aminobutyric acid (Gaba) and Glycine are important inhibitory neurotransmitters of the central nervous system of mammals, and perform an important role in regulating neuronal excitability throughout the nervous system. Glutamate, in turn, is an excitatory neurotransmitter of the nervous system, being the most common in mammals. The decrease of these substances, as well as of other NAAs, induces psychiatric and neurological diseases. Thus, the detection and quantification of these molecules are important for the rapid diagnosis of these dysfunctions. Based-carbon nanostructured materials have been used in the study and development of devices capable of mapping molecular biosensing. However, recent results have shown a high toxicity of these materials when they interact with structural amino acids. In recent works it was reported that defects, vacancies and doping with nitrogen atoms can increase the interaction force between the molecules and surfaces, besides to present a low level of toxicity. Based on these information, the density functional theory (DFT) was used to investigate the influence of one semiconductor layer of nitrogenated holey graphene ( $C_2N-h2D$ ) under the Gaba, Glycine and Glutamate neurotransmitters amino acids. The results show that the non-covalent interactions and electrostatic govern the physical adsorption process between the monolayer of  $C_2N-h2D$  and the NAAs. Furthermore, the results revealed that this physical adsorption is extremely stronger when compared with previous results for NAAs on pure graphene. From an application point of view, it was demonstrated that the charge redistribution can increase or decrease the electronic resistivity on the surface of  $C_2N-h2D$ , which can be an excellent resource for applying the structure  $C_2N-h2D$  as a biosensor.

**Keywords:** Amino acids; Holey graphene; Biosensor; DFT.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distâncias intermoleculares ( $d_{NAAs-C_2N}$ (Å)) e valores de trocas de cargas ( $\Delta Z$ ( $e$ )) dos sistemas interagentes (NAAs- $C_2N$ ) nas conformações neutra e zwitteriônica, respectivamente. . . . .	59
Tabela 2 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos diedros para os casos: moléculas NAAs ( <i>Gly</i> , <i>Gaba</i> e <i>Glu</i> ) e sistemas NAAs- $C_2N$ ( <i>Gly</i> -, <i>Gaba</i> - e <i>Glu</i> - $C_2N$ ) . .	102
Tabela 3 – Tempo de recuperação da monocamada de $C_2N-h2D$ com os NAAs <i>Gly</i> , <i>Gaba</i> e <i>Glu</i> (neutro e zwitterionico) adsorvidos em fase gás no vácuo a 300 K e 500 K. . . . .	105

## LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1 – Esquema gráfico da sinapse química. As formas geométricas planas preenchidas em cor preta representam diferentes neurotransmissores guardados em vesículas (contorno de cor azul) no neurônio pré sináptico. As figuras planas de contorno laranja ilustram os receptores ligados à membrana plasmática (contorno alaranjado mais denso) do neurônio pós sináptico. São os receptores que captam os neurotransmissores liberados na fenda sináptica após a exocitose celular.</p>	21
<p>Figura 2 – Representação geral de um biossensor considerando todos seus componentes. Biorreceptores estão acoplados ao suporte para detectar analitos alvos, deste modo o suporte faz a interface com o transdutor, e em sequência transmite sinal elétrico para a unidade de processamento que converte o sinal elétrico em medidas (corrente, tensão e entre outros).</p>	24
<p>Figura 3 – Propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno. (a) Recorte retangular da rede hexagonal do grafeno com a representação da célula unitária contendo dois átomos de carbono e os vetores de rede. (b) Gráfico tridimensional da densidade local de estados eletrônicos com valor de <math>0,02 \text{ elétrons/Bhor}^3</math> com intervalos energéticos aproximados de 20 eV para representar a ligação <math>\sigma</math> e 3 eV para a ligação <math>\pi</math>. (c) Estrutura de bandas do grafeno em gráfico 3D calculada ao longo da primeira zona de Brillouin hexagonal. A superfície dispersiva de cor vermelha representa a banda valência, enquanto que a superfície de cor azul representa a banda de condução. Em destaque, um recorte realizado entre as bandas de valência e condução próximo ao nível de Fermi, exatamente no ponto <b>K</b>, demonstrando o cone de Dirac.</p>	28
<p>Figura 4 – Representação de estruturas à base de carbono. (a) A molécula fulereno <math>C_{60}</math> em 3D junto e sua unidade piracelênica contendo dois pentágonos conectando dois hexágonos. Os comprimentos de ligação C-C são indicados pelas setas em vermelho. (b) Nanotubos de carbono (6,6) (com borda <i>armchair</i>) e (10,0) (com borda <i>zigzag</i>) com periodicidade indicada na direção do eixo z. (c) Nanofitas de grafeno com diferentes larguras e configuração de bordas <i>armchair</i> e <i>zigzag</i>. A periodicidade está indicada na direção do eixo x. (d) Nanofolha de óxido de grafeno 2D contendo os grupos epoxi (C-O) e hidroxil (-OH) localizados em diferentes regiões da monocamada.</p>	30



Figura 5 – (a) Representação estrutural da família de triazina. (b) Recortes retangulares dos polímeros cristalinos bidimensionais de I: s-triazina e II: tris-s-triazina baseados em nitreto de carbono gráfico com unidades moleculares de construção em destaque. Em todas as estruturas, os átomos de carbono estão representados por esferas na cor preta e átomos de nitrogênio e hidrogênio estão representados por esferas na cor cinza escuro e branco, respectivamente. . . . .	34
Figura 6 – (a) Forma estrutural da monocamada de $C_2N-h2D$ , em destaque, a periodicidade dos poros com parâmetro rede de 8,34 Å. (b) Estrutura de bandas eletrônica calculada ao longo dos pontos de alta simetria $\Gamma$ , M, K e $\Gamma$ , com o <i>gap</i> em torno de 1,74 eV. . . . .	36
Figura 7 – (a) Estruturas geométricas otimizadas das moléculas isoladas Glicina (Gly), ácido $\gamma$ -aminobutírico (Gaba) e Glutamato (Glu). (b) Densidade projetada de estados correspondendo aos grupos funcionais amina ( $-NH_2$ linhas na cor azul) e carboxílico ( $-COOH$ linhas na cor vermelho). . . . .	53
Figura 8 – (a) Visão frontal da super célula da monocamada de $C_2N-h2D$ ( $2 \times 2$ ) otimizada ao longo das direções dos eixos $x$ e $y$ , utilizada para o estudo de adsorção das moléculas de aminoácidos. A célula unitária é ilustrada através da área hexagonal em cor cinza. (b) e (c) Cálculos da dispersão de fônons e estrutura eletrônica de bandas, respectivamente. As esferas (ou bolas) nas cores cinza, branco, vermelho e azul representam os átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, respectivamente. . . . .	54
Figura 9 – (a) Energia de interação ( $E_b$ ) das moléculas <i>Gly</i> , <i>Gaba</i> e <i>Glu</i> adsorvidas na nanofolha de $C_2N$ em ambas as conformações neutro (círculo preto) e zwitteriônico (triângulo verde) em função da configuração. As estruturas mais favoráveis estão denotadas pela linha pontilhada vermelha. (b) e (c) Representam os pontos de vista frontal e lateral da super célula de poros nitrogenado de grafeno $C_2N-h2D$ ( $2 \times 2$ ) que foi otimizada ao longo das direções $x$ e $y$ , também usada para adsorção das moléculas de aminoácidos. Os átomos podem ser identificados pelo código de cor: cinza (carbono), azul (nitrogênio), vermelho (oxigênio), branco (hidrogênio). . . . .	56

Figura 10 –(a) e (b) é representado a diferença de densidade de carga ( $\Delta\rho(r)$ ) (distribuição de Bader) para o sistema <i>Gly</i> - $C_2N$ nas conformações de estados neutro e zwitteriônico, respectivamente. As cores roxo e laranja retratam o acúmulo e a diminuição de carga, nesta ordem. As isosuperfícies têm densidade de 0,003 $e\text{\AA}^{-3}$ . As superfícies de potencial eletrostático (do inglês <i>electrostatic potential</i> (ESP))) para as conformações neutro (c) e zwitteriônico (d) das moléculas <i>Gly</i> , <i>Gaba</i> e <i>Glu</i> adsorvidas na nanofolha de $C_2N$ . Regiões de EPS negativo (positivo) estão representadas na cor vermelho (azul) em $e\text{\AA}^{-3}$ . . . . .	61
Figura 11 –Estrutura de bandas eletrônica (a) e densidade projetada de estados (PDOS) dos grupos funcionais (b) junto com a densidade projetada total do complexo <i>Gly</i> - $C_2N$ e do $C_2N$ (c) para a configuração neutra. O primeiro nível de energia ocupado é definido como zero. . . . .	63
Figura 12 –Estrutura de bandas eletrônica (a) e densidade projetada de estados (PDOS) dos grupos funcionais (b) junto com a densidade projetada total do complexo <i>Gaba</i> - $C_2N$ e do $C_2N$ (c) para a configuração neutra. O primeiro nível de energia ocupado é definido como zero. . . . .	64
Figura 13 –Estrutura de bandas eletrônica (a) e densidade projetada de estados (PDOS) dos grupos funcionais (b) junto com a densidade projetada total do complexo <i>Glu</i> - $C_2N$ e do $C_2N$ (c) para a configuração neutra. O primeiro nível de energia ocupado é definido como zero. . . . .	65
Figura 14 –Estrutura de bandas eletrônica (a) e densidade projetada de estados (PDOS) dos grupos funcionais (b) junto com a densidade projetada total do complexo <i>Gly</i> - $C_2N$ e do $C_2N$ (c) para a configuração zwitteriônica. O primeiro nível de energia ocupado é definido como zero. . . . .	66
Figura 15 –Estrutura de bandas eletrônica (a) e densidade projetada de estados (PDOS) dos grupos funcionais (b) junto com a densidade projetada total do complexo <i>Gaba</i> - $C_2N$ e do $C_2N$ (c) para a configuração zwitteriônica. O primeiro nível de energia ocupado é definido como zero. . . . .	67
Figura 16 –Estrutura de bandas eletrônica (a) e densidade projetada de estados (PDOS) dos grupos funcionais (b) junto com a densidade projetada total do complexo <i>Glu</i> - $C_2N$ e do $C_2N$ (c) para a configuração zwitteriônica. O primeiro nível de energia ocupado é definido como zero. . . . .	68
Figura 17 –Dispersão dielétrica ( $\epsilon(\omega)$ ) representada pelas partes real $\epsilon(\omega)_1$ (a) e imaginária $\epsilon(\omega)_2$ (b) ao longo das direções <i>x</i> , <i>y</i> e <i>xy</i> de polarização para fótons incidentes na monocamada de $C_2N$ - <i>h</i> 2D. . . . .	70

Figura 18 – Absorções ópticas ( $\alpha$ ) da monocamada de $C_2N$ ((a) e (b)) e dos complexos <i>Gly-</i> , <i>Gaba-</i> , <i>Glu-</i> $C_2N$ em estados conformacionais neutro (a) e zwitteriônico (b). A polarização da luz incidente é representada ao longo do eixo $x$ em todas as estruturas. . . . .	71
Figura 19 – Amostragem de pontos no espaço recíproco de uma célula quadrada. As bolas de cor azul indicam os pontos especiais. O triângulo na cor vermelho representa a primeira zona de Brillouin (ZB). . . . .	97
Figura 20 – (a) e (b) são as funções de onda CBM e VBM da superfície do $C_2N$ isolado. O isovalor é $0,05 e\text{\AA}^{-3}$ . . . . .	98
Figura 21 – Isosuperfície de densidade de carga das conformações <i>Gaba-</i> e <i>Glu-</i> $C_2N$ (a) neutra e (b) Zwitteriônica. O isovalor é $0,003 e\text{\AA}^{-3}$ . . . . .	100
Figura 22 – Estrutura geral dos aminoácidos associados à diferentes de constantes de dissociação iônica $K_1$ e $K_2$ . Em todos os tipos Neutro, Zwitterion e Aniônico, o grupo carbolíxico/carboxilato ( $COOH$ )/( $COO^-$ ) (em cor vermelho), o grupo amina (em cor azul) e o radical (R) (destacado pelo retângulo em cor rosa) estão ligados ao carbono central $\alpha$ -C. . . . .	107
Figura 23 – Estruturas moleculares dos aminoácidos não essenciais dividindo em quatro grupos: Alifáticos (Apolares), Polares (não carregados), Carregado positivamente, Carregado negativamente e Apolares aromáticos. Todos os aminoácidos estão com seus radicais (R) destacados por retângulos em cor rosa. . . . .	108

## LISTA DE SÍMBOLOS

$E_b$	Energia de interação
$\rho(\mathbf{r})$	Densidade eletrônica
$\Delta Z$	Diferença de densidade de carga
$d_{NAA_s-C_2N}$	Distância de interação intermolecular

## LISTA DE SIGLAS

AAs	Amino Acids
AFM	Atomic Force Microscope
C <sub>2</sub> N- <i>h</i> 2D	Nitrogenated holey two-dimensional structures
CBM	conduction band minimum
CYS	Cysteine
DFT	Density Functional Theory
EPS	electrostatic potencial
TGCN	Triazine-Graphitic Carbon Nitride
SIESTA	Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms
NAAs	Neurotransmitter Amino Acids
GNMs	Graphene Nanomeshes
GO	Graphene Oxide
HOMO	Highest Occupied Molecular orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MWNTs	Multi-Walled Nanotubes
PDOS	Projected Density of States
VBM	Valence Band Maximum
GABA/Gaba	Gamma-AminoButyric Acid/ $\gamma$ -AminoButyric Acid
GLA	Glutamine
Gly	Glycine
Glu	Glutamate
NTCs	Carbon Nanotubes
SWNTs	Single-Walled Nanotubes
XRD	X-Ray Diffraction

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	17
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	20
<b>2.1</b>	<b>Processo sináptico e neurotransmissão</b>	20
<b>2.2</b>	<b>Sensores biológicos</b>	22
<b>2.3</b>	<b>Materiais bidimensionais a base de carbono</b>	27
<b>2.3.1</b>	<b>O grafeno e derivados do grafeno</b>	27
<b>2.3.2</b>	<b>Nanomesh</b>	33
<b>2.4</b>	<b>C2N-h2D</b>	36
<b>2.4.1</b>	<b>Biocompatibilidade e toxicidade</b>	38
<b>3</b>	<b>MÉTODO COMPUTACIONAL</b>	41
<b>3.1</b>	<b>Estrutura eletrônica de muitos corpos</b>	41
<b>3.1.1</b>	<b>Teoria do funcional de densidade</b>	43
<b>3.1.2</b>	<b>Combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)</b>	43
<b>3.1.3</b>	<b>Conjunto de funções de base</b>	44
<b>3.1.3.1</b>	<b>Funções STO e GTO</b>	44
<b>3.1.4</b>	<b>Pseudopotenciais</b>	45
<b>3.2</b>	<b>Pacote de simulação computacional SIESTA</b>	45
<b>3.2.1</b>	<b>Conjunto de bases numéricas</b>	46
<b>3.2.2</b>	<b>Hamiltoniano eletrônico</b>	46
<b>3.2.3</b>	<b>Erro de sobreposição de base (BSSE) com o SIESTA</b>	47
<b>3.2.4</b>	<b>Cálculo de propriedades ópticas</b>	48
<b>3.3</b>	<b>Parâmetros de cálculo para o estudo dos sistemas isolados e interagentes</b>	50
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	52
<b>4.1</b>	<b>Propriedades estruturais</b>	52
<b>4.2</b>	<b>Propriedades eletrônicas</b>	58
<b>4.3</b>	<b>Propriedades ópticas</b>	69
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	74
<b>5.1</b>	<b>Principais conclusões</b>	74
<b>6</b>	<b>PUBLICAÇÃO RELACIONADA COM ESSA TESE</b>	77
<b>6.1</b>	<b>Título do trabalho, link digital e referência</b>	77
<b>7</b>	<b>METODOLOGIA</b>	78
<b>7.1</b>	<b>Aproximação Born-Oppenheimer</b>	78

<b>7.2</b>	<b>Teoria do orbital molecular</b>	82
<b>7.3</b>	<b>Teoria do funcional de densidade</b>	85
<b>7.4</b>	<b>Equação de Kohn-Sham</b>	89
<b>7.5</b>	<b>Método do pseudopotencial</b>	91
<b>7.6</b>	<b>Sistemas periódicos: uma breve consideração</b>	94
<b>7.7</b>	<b>Número de pontos no espaço recíproco</b>	95
<b>8</b>	<b>DADOS ELETRÔNICOS E ESTRUTURAIS</b>	98
	<b>ANEXO A – AMINOÁCIDOS</b>	106
	<b>ANEXO B – TEORIA DA PERTURBAÇÃO DEPENDENTE DO TEMPO</b>	109
	<b>REFERÊNCIAS</b>	112

## 1 INTRODUÇÃO

Distúrbios cerebrais são eventos bioquímicos altamente complexos que ocorrem em diferentes regiões do cérebro humano, afetando o funcionamento harmonioso do sistema nervoso central. Eventos sinápticos estão intimamente envolvidos em tais disfunções neurais. As sinapses químicas são trocas de mensageiros ou neurotransmissores (pequenas moléculas) entre células nervosas (neurônios pré e pós-sináptico). Estas trocas ou transmissões são realizadas numa região extracelular chamada de fenda sináptica. Quando os neurotransmissores são difundidos fora da fenda sináptica e não são captados devidamente pelo neurônio pós-sináptico, diversos problemas neurais surgem e colaboram no desenvolvimento de doenças como Alzheimer, Parkinson, depressão, déficit de aprendizagem, insônia e outras [1]. A compreensão destas doenças ainda é um campo em desenvolvimento devido o nível de complexidade fisiológico e bioquímico do sistema nervoso central. Neste sentido, o caminho a ser seguido é a busca do entendimento correto dos distúrbios cerebrais. Pesquisas atuais no campo da biomedicina dedicam esforços na manipulação de novos biomarcadores químicos eficientes que consigam detectar com alta especificidade e precisão moléculas de neurotransmissores [2,3]. Dentre os tipos de neurotransmissores, os aminoácidos ácidos  $\gamma$  aminobutírico, glicina e glutamato são os principais neurotransmissores inibidores e excitatório, respectivamente, que estão recorrentemente envolvidos em problemas de disfunções neurais [1,4,5].

Dispositivos denominados de biossensores são amplamente discutidos na detecção e monitoramento de moléculas alvos em sistemas biológicos. Estes dispositivos são projetados para monitorar eventos bioquímicos em nanoescala por sinais físicos amplificados (medidas de corrente, tensão e/ou absorção ópticas e outros). Estudos buscam, cada vez mais, melhorias nas características destes dispositivos como seletividade, sensibilidade, tempo de resposta e outros. Atualmente, tem-se discutido a utilização de materiais nanoestruturados como um de seus componentes principais. Materiais nanométricos exibem propriedades físicas excelentes que são bastante atraentes na aplicação de biossensores. O grafeno, material bidimensional (2D) carbonoso, possui propriedades ópticas e eletrônicas de grande interesse para estudo de biodispositivos [6]. Estudos teóricos e experimentais reportam o grafeno de forma abrangente em pesquisas para biossensor, por exemplo, biossensor de gás e drogas [7]. Outros materiais à base de carbono com boas propriedades físicas, como óxido de grafeno e nanotubos de carbono, também são bons candidatos de pesquisa para biossensores [8,9]. Por exemplo, nanotubos de carbono têm sido estudados no tratamento e monitoramento de doenças, como o diabetes, servindo de biossensor/biomarcador dos níveis de glicose. Entretanto, questões como biocompatibilidade e nano toxicidade de nanomateriais em sistemas biológicos são considerados importantes no



uso destes dispositivos para detecção de biomoléculas. Como dito anteriormente, materiais à base de carbono (grafeno, óxido de grafeno e nanotubos de carbono) estão bem presentes neste contexto. Por outro lado, estudos apontam os materiais à base de carbono nanomateriais como toxicológicos e agressivos a órgãos e/ou sistemas celulares [10].

Neste sentido, alternativas como funcionalização, dopagem e outras são adotadas frequentemente e podem contribuir com melhorias nestes materiais. Por exemplo, novos materiais à base de carbono são um excelente recurso na melhoria dos biossensores. Recentemente, o nanomaterial conhecido como grafeno com poros nitrogenados ( $C_2N-h2D$ ) foi sintetizado sem impurezas residuais, contendo apenas átomos de carbono (C) e nitrogênio (N) [11]. O  $C_2N-h2D$  apresenta característica estrutural planar com poros circulares translacionalmente simétricos. Tal formato de estrutura está relacionado com sua composição estequiométrica. Além disso, este nanomaterial possui propriedades eletrônicas de semicondutor (*gap* óptico medido de 1,96 eV) e ópticas formidáveis. Por outro lado, apresenta também uma larga área superficial com regiões populosas de carga eletrônica (região dos poros). Estudos teóricos recentes apontam que o  $C_2N-h2D$  apresenta níveis excelentes de compatibilidade biológica sem danos toxicológicos [12]. As características e propriedades físicas do  $C_2N-h2D$  são interessantes para o estudo de biossensores moleculares de sistemas biológicos. Nesta tese, consideramos o estudo teórico de interação dos aminoácidos ácidos neurotransmissores  $\gamma$ -aminobutírico, glicina e glutamato (NAAs) com o nanomaterial  $C_2N-h2D$  como uma excelente proposta de biossensor para neurotransmissores.

Métodos de modelagem computacional são vistos como um excelente recurso para o estudo e compreensão da interação entre elementos biológicos e nanomateriais. Cálculos de primeiros princípios são recorrentemente utilizados para resolver problemas eletrônicos sem a utilização de parâmetros experimentais e empíricos. Entretanto, está se tornando comum o uso de métodos híbridos, onde dados semi-empíricos são parametrizados em partes do cálculo. Basicamente, nestes cálculos, a função de onda ( $\psi(\mathbf{r}, t)$ ) é o elemento determinístico para se obter propriedades físicas de partículas quânticas. Neste sentido, é necessário resolver a equação de Schrödinger com  $3N$  variáveis tratáveis. O número de variáveis é proporcional ao número de corpos. Para reduzir este número, excelentes aproximações conseguem quebrar um problema multieletrônico em vários problemas mono eletrônicos. A teoria do funcional de densidade (do inglês *Density Functional Theory*-DFT) é adequadamente implementada no estudo de sistemas moleculares e cristalinos com ótimo reconhecimento pela literatura [13]. Esta teoria tem por base a densidade eletrônica ( $\rho(\mathbf{r})$ ) como elemento principal para descrever um hamiltoniano eletrônico como um funcional de energia ( $E(\rho(\mathbf{r}))$ ). O objetivo central da DFT é representar o equilíbrio do sistema com energia mínima, a qual corresponda ao estado fundamental ( $\rho(\mathbf{r})$ ). Um avanço importante na DFT ocorreu quando Khon e Sham mostraram a forma auto con-

sistente de resolver a equação de Schrödinger [14] para sistemas multieletrônicos. O pacote de simulação atômica conhecido do inglês *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms* (SIESTA), no geral, consegue realizar cálculos da DFT resolvendo a equação de Khon-Sham de forma consistente usando a combinação linear de orbitais atômicas localizados [15]. A partir deste ponto, com o SIESTA, podemos obter dados eletrônicos, estruturais e químicos, por exemplo, níveis de energia com base em cálculo de estrutura de bandas, potencial eletrostático e cálculos ópticos (absorção de fótons, índice de refração e outros).

Neste trabalho, realizamos cálculos de estrutura eletrônica para o sistema cristalino  $C_2N-h2D$  e para as moléculas neurotransmissoras ácido  $\gamma$ -aminobutírico, glicina e glutamato em fase gás. Dados estruturais e de propriedades eletrônicas destes sistemas foram comparadas com a literatura prévia, apresentando boa concordância em parâmetros geométricos, estruturais e eletrônicos. No momento seguinte, procuramos verificar as interações entre as moléculas neurotransmissoras e uma monocamada de  $C_2N-h2D$  através de vários passos a partir de 28 configurações iniciais, considerando apenas os sistemas de menor energia para os cálculos e verificação de propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas. Consideramos também no Capítulo 2 um levantamento bibliográfico sobre sistemas biológicos associados aos neurotransmissores especificando o processo de neurotransmissão. Além disso, apresentamos o dispositivo biossensor no seu caráter geral descrevendo seus principais elementos constituintes. Em seguida, tratamos de materiais nanoestruturados à base de carbono como elementos relevantes para o estudo de biossensores. Posteriormente, apresentamos o nanomaterial  $C_2N-h2D$  descrevendo este nanomaterial e suas propriedades físicas em estudos relacionados com biossensores, toxicidade e biocompatibilidade.

Para descrever o método computacional adotado, apresentamos o Capítulo 3. Nesta parte, descrevemos a maneira de execução dos cálculos computacionais apresentando parâmetros e informações dos métodos de cálculos desenvolvidos até o ponto de obtenção dos sistemas complexos estáveis (NAAs/ $C_2N-h2D$ ). A apresentação e descrição dos nossos resultados são exibidos e organizados no Capítulo 4 em três seções: Propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas. Estas seções são destinadas para os casos: cristal  $C_2N-h2D$ , NAAs isolados e os sistemas complexos NAAs/ $C_2N-h2D$ , respectivamente. Para auxiliar no estudo destes capítulos, textos com informações adicionais estão organizados nos Apêndices 7 e 8 como também nos Anexos A e B.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

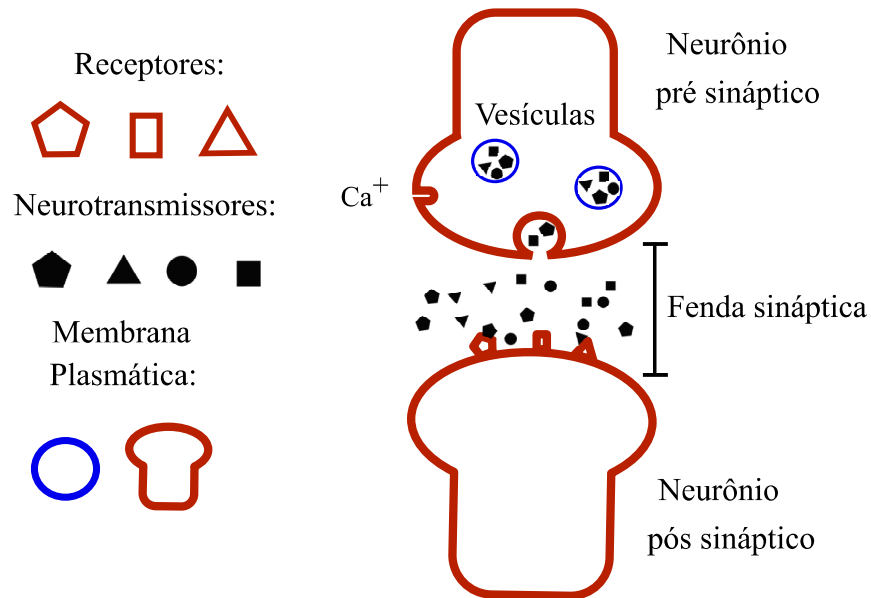
Neste capítulo, serão apresentadas breves discussões sobre eventos biológicos de neurotransmissão química de células neurais. São tratados também os principais conceitos dos elementos fundamentais de biossensores. Em seguida, nanomateriais à base de carbono são apresentados como elementos importantes no estudo de biossensores. Posteriormente, são tratados os nanomateriais de grafeno com poros nitrogenados, principalmente,  $C_2N-h2D$ . Este material é conteúdo de revisão e base para a discussão dos resultados deste trabalho.

### 2.1 Processo sináptico e neurotransmissão

O cérebro é o órgão responsável pelas ações voluntárias e involuntárias dos corpos dos seres humanos. Todas essas ações são gerenciadas por um processamento de sinais eletroquímicos entre células nervosas (neurônios), caracterizando as chamadas sinapses elétricas e químicas [16]. Este processo atua constantemente para manter o funcionamento adequado do sistema nervoso central dos seres vivos e o mau gerenciamento das atividades sinápticas está normalmente relacionado com distúrbios cerebrais, incluindo problemas neurológicos, doenças psicológicas e neurodegenerativas. O processo de neurotransmissão entre os neurônios é extremamente rápido, ocorre por envio de moléculas transmissoras ou neurotransmissores em regiões conhecidas como nano espaços neurais com alta atividade bioquímica. De maneira geral, o processo de neurotransmissão pode ser visualizado na Figura 1. Inicialmente, o transmissor é sintetizado no neurônio pré-sináptico e guardado em vesículas membranosas. Em seguida, inicia-se o processo de excitação celular: a entrada de íons de cálcio ( $Ca^{+}$ ) no neurônio pré-sináptico auxiliam a liberação dos neurotransmissores através de vesículas membranosas do meio intracelular para o meio extracelular (fenda sináptica). Então os neurotransmissores se ligam aos receptores (proteínas ou enzimas) ou autoreceptores do neurônio pós-sináptico, concluindo uma sinalização química nesta parte. Após a conclusão da sinalização, o neurotransmissor é liberado, encerrando o processo de neurotransmissão. A partir deste ponto, esta molécula passa pelo processo de desativação. Para isto acontecer, os neurotransmissores podem ser recapturados pelo neurônio pré-sináptico ou captados por outros compostos celulares, visando utilizá-los em novas sinapses ou destruí-los através do catabolismo intra ou extracelular. Um processo alternativo de desativação envolve enzimas que se ligam aos neurotransmissores com objetivo de degradá-los [17].

A estrutura molecular desempenha um papel importante nas propriedades físico-químicas dos neurotransmissores como solubilidade, polarização, níveis de dissociação iônica,

Figura 1 – Esquema gráfico da sinapse química. As formas geométricas planas preenchidas em cor preta representam diferentes neurotransmissores guardados em vesículas (contorno de cor azul) no neurônio pré sináptico. As figuras planas de contorno laranja ilustram os receptores ligados à membrana plasmática (contorno alaranjado mais denso) do neurônio pós sináptico. São os receptores que captam os neurotransmissores liberados na fenda sináptica após a excitação celular.



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

ionização, entre outros [18]. De maneira geral, os neurotransmissores podem ser classificados em quatro grupos de estruturas químicas distintas: os aminoácidos primários (glutamato, ácido gama-aminobutírico, glicina, taurina e D- serina); as aminas biogênicas (dopamina, adrenalina, serotonina e histamina); o éster de colina (acetilcolina e colina) e gases solúveis (como óxido nítrico e sulfato de hidrogênio) [19]. Uma breve discussão das principais características estruturais dos aminoácidos pode ser encontrada no Anexo A.

Os diferentes tipos de neurotransmissores desempenham papel fisiológico fundamental no sistema nervoso dos seres vivos através de sinapses de inibição ou excitação. Isto se deve à capacidade química e informativa do neurotransmissor em estimular ou não um sinal elétrico através do potencial de ação, ou seja, efeitos de despolarização e hiperpolarização da membrana plasmática nas células neurais. Desta forma, os sinais produzidos podem ser inibitórios e/ou excitatórios para o neurônio pós sináptico, dependendo do tipo de sinalização enviada pelo neurônio pré sináptico [20]. Por exemplo, aminoácidos como o glutamato, D-serina e as aminas biogênicas são neurotransmissores excitatórios. Dentre eles, o glutamato é o principal neurotransmissor excitatório e o mais abundante, contribuindo na síntese de outros neurotransmissores como o ácido  $\gamma$ -aminobutírico [4,5]. Enquanto isso, os aminoácidos gama-

aminobutírico, glicina e taurina são neurotransmissores inibitórios. O ácido  $\gamma$ -aminobutírico (GABA, do inglês  *$\gamma$ -amino butyric acid*), em particular, é um aminoácido não essencial e o mais abundante neurotransmissor de inibição do sistema nervoso central de mamíferos [21]. Alterações na atividade regulatória dos neurotransmissores de inibição e excitação estão naturalmente associadas a diversas desordens neurológicas, como esclerose múltipla, epilepsia, mal de Alzheimer e doença de Parkinson [1].

Alterações nas atividades cerebrais decorrentes da redução dos níveis de neurotransmissores no organismo tem sido amplamente estudadas nos últimos anos. Por exemplo, em pacientes bipolares e esquizofrênicos percebeu-se uma diminuição nos níveis plasmáticos de GABA no cérebro e no fluido cefalorraquidiano [2,3]. Contudo, apresentar elementos capazes de detectar e/ou monitorar os níveis de neurotransmissores é extremamente difícil por dois motivos principais. Primeiro, a estrutura fisiológica do cérebro possui a barreira hematoencefálica permeável, porém altamente seletiva, que basicamente protege o sistema nervoso central de substâncias neurotóxicas de correntes sanguíneas periféricas. Segundo, é altamente complicado mapear quimicamente a neurotransmissão de um cérebro intacto em estado ativo. A análise da neurocomunicação química correta dos neurônios requer uma resolução espacial de nível micro ou nano, o que é notadamente um desafio, dada a complexidade da formação do tecido cerebral. Além disso, o ambiente químico do cérebro é ativamente agressivo, complexo e a neurotransmissão possui uma dinâmica espaço-temporal altamente rápida (ocorrendo em frações de segundos). É importante notar que o desenvolvimento de dispositivos que desempenham bom funcionamento operacional sem provocar danos neste tipo de ambiente biológico requer a integração de diversas áreas de conhecimento como física, química e biologia. Técnicas analíticas invasivas e não invasivas como microdiálise e imagem tomográfica são comumente usadas na detecção e monitoramento de neurotransmissores. Entretanto, estas técnicas ainda possuem limites como baixo tempo de resposta e baixa seletividade nas condições da dinâmica espaço-temporal das sinapses neurais [22]. Neste sentido, a investigação e pesquisa por dispositivos alternativos e capazes de identificar compostos (bio) moleculares alvos com maior seletividade, têm sido desenvolvidas nos últimos anos [23-26].

## 2.2 Sensores biológicos

Sensores são dispositivos relevantes para estudo e aplicações em diversas áreas como física, química e biologia. Estes dispositivos emitem sinais capazes de monitorar e detectar com especificidade partículas ou compostos orgânicos. O funcionamento destes dispositivos está ligado ao ambiente em que são inseridos, podendo ser projetados para responderem a estímulos, tais como: calor, luz, pressão, distância, além de outros [27-29]. Dentre os sensores tradicionais, os mais comuns são: ultrassônicos, magnéticos, fotoelétricos, capacitivos e

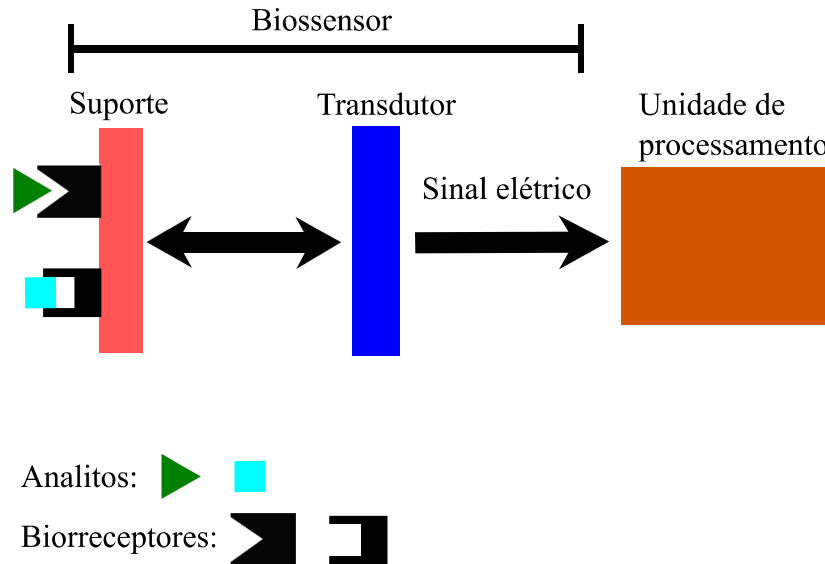


os indutivos [30–32]. Além destes, existem também os chamados biossensores. Estes dispositivos conseguem detectar a presença ou concentração de um componente biológico alvo como pequenas moléculas, proteínas, enzimas, anticorpos ou microrganismos [33]. Estes dispositivos têm sido utilizados tanto no monitoramento da qualidade de produtos alimentícios quanto no tratamento clínico de doenças cancerígenas [34–36]. Além disso, os biossensores apresentam diversas vantagens quando comparados com técnicas convencionais de detecção como ensaios bioquímicos, imunoenaios e técnicas baseadas em reações enzimáticas de replicação (PCR). Entre essas vantagens, destaca-se a capacidade de reutilização do dispositivo, resposta rápida e a alta especificidade na detecção de componentes orgânicos sem purificação adicional [37].

O sensor biológico contém basicamente dois elementos principais: o composto biológico alvo (enzimas, ácidos nucleicos, pequenas moléculas gasosas e outros) e o sinal emitido como resposta de detecção (elemento suporte/transdutor). Idealmente, o dispositivo deve apresentar a mesma resposta após várias detecções do mesmo componente biológico (alta precisão). A operação básica de um biossensor pode ser esquematizada em duas etapas, como mostrado na Figura 2. Um elemento biológico alvo (analito) e específico é identificado por uma biomolécula, por exemplo, disposta sobre o suporte/transdutor. O componente suporte/transdutor é a parte necessária e responsável por traduzir qualquer alteração química ou física provocada pelo analito sobre biomolécula em um sinal elétrico. Neste processo, é fundamental que não ocorra fortes mudanças das propriedades estruturais, físicas ou químicas do elemento biológico alvo para preservar a capacidade de reutilização do dispositivo. O biossensor também deve possuir um tempo de resposta adequado. Esta característica envolve tanto o tempo necessário para a biomolécula alcançar o equilíbrio de reação com o analito, quanto o tempo mínimo para realização de uma nova medida. Diferentes combinações de componentes biológicos e elementos suportes/transdutores constituem uma variedade de tipos de biossensores. Na prática, essas combinações são realizadas através das chamadas técnicas de imobilização. Assim, o desenvolvimento de biossensores com maior seletividade e capacidade de resposta está intimamente relacionado com a investigação das propriedades físicas que garantem a estabilidade estrutural do dispositivo. Os elementos constituinte biológico e suporte/transdutor podem ser acoplados de quatro formas principais, conhecidas como aprisionamento de membrana, matriz de aprisionamento, ligações covalentes e adsorção física [38–40].

No aprisionamento de membrana, normalmente, uma estrutura macromolecular é preparada a partir de um gel polimérico para constituir uma membrana semipermeável que poder ser inserida entre o elemento transdutor e o analito alvo. Neste processo, a membrana consegue agregar biomateriais receptores e fixá-los irreversivelmente. Esta formação consegue garantir a fixação dos analitos alvos melhorando a capacidade de detecção. É importante notar que é possível obter diversas configurações de biossensores com este arranjo. Por exemplo, uma

Figura 2 – Representação geral de um biossensor considerando todos seus componentes. Biorreceptores estão acoplados ao suporte para detectar analitos alvos, deste modo o suporte faz a interface com o transdutor, e em sequência transmite sinal elétrico para a unidade de processamento que converte o sinal elétrico em medidas (corrente, tensão e entre outros).



Fonte: Figura elaborada pelo autor.

microfibras ópticas formadas a partir de vidro revestido com uma membrana polimérica conseguem capturar fitas simples de DNA [41]. Neste dispositivo, a microfibras funcionalizadas com DNA foi projetada para transmitir sinais eletromagnéticos com interferência. Este novo revestimento altera drasticamente o índice de refração da fibra, resultando, assim, em ondas eletromagnéticas evanescentes com padrões de interferência específicos. Quando a superfície externa da microfibras detecta analitos alvos, os padrões de interferência mudam, os novos padrões ressurtem determinam a presença do composto alvo, demonstrando assim, alta sensibilidade com resposta extremamente rápida [41].

No método de aprisionamento de matriz, tipos de materiais biológicos orgânicos e inorgânicos devem ser controlados para formar uma estrutura macromolecular complexa, com espaços (blocos ou poros) de dimensão controlada [42]. Materiais como géis de poliacrilamida, triacetato de celulose, ágar, gelatina, carragenina e alguns cristais de silício são comumente usados para este tipo de construção. No decorrer do processo, a matriz de aprisionamento se torna um suporte separador, fica entre o transdutor e o analito, e tem como principal função reter materiais biológicos detectáveis como enzimas, proteínas e ácidos nucleicos [43]. Além disso, essa matriz auxilia na transdução de sinais emitidos. O silício poroso, em particular, tem-se mostrado uma matriz porosa com diversas características importantes nesta técnica de imobilização,

incluindo poros de dimensão variável (macro, micro e nano) e grande área superficial. Além disso, este material possui características morfológicas exploradas no armazenamento de uma variedade de biomateriais (anticorpos, fitas de DNA e outros) e possui a capacidade de auxiliar na transdução de sinais eletroquímicos e ópticos [44].

O modo de ligação covalente é um método também utilizado dentre as formas de imobilização. Neste processo, grupos funcionais como hidroxila, amino, carboxílico e tiol são normalmente utilizados como biorreceptores para formarem ligações covalentes entre o elemento suporte/transdutor e composto biológico alvo. Estas ligações são extremamente fortes e dificilmente podem ser quebradas, pois é necessário um alto custo energético reativo, dando ao processo um caráter de irreversibilidade. Desta forma, este método considera que os grupos funcionais sejam agregados no componente transdutor, especificamente para imobilizar biomateriais como enzima e proteínas [45]. Com base neste tipo de imobilização, alguns materiais com assimetria central, por exemplo, cristais de quartzo apresentam piezoeletricidade e são comumente usados em dispositivos transdutores de sinais acústicos [46]. Neste arranjo, alguns biomateriais são agregados por ligações fortes na superfície do cristal para detectar o analito alvo. Em seguida, é aplicado um campo elétrico externo que faz o cristal funcionalizado ressoar emitindo uma frequência própria. E, a partir disso, um fluxo contínuo de amostras com analitos alvos são enviados em direção aos biomateriais detectores, quando eles se ligam ao biomaterial, há um aumento específico de massa na superfície do cristal, como consequência, a transdução é obtida por alterações nos valores da frequência ressonante do cristal determinado então concentrações específicas de componentes detectados.

O processo de adsorção física é uma técnica mais simples dentre as outras, pois não utiliza reagentes químicos de alto custo energético para agregar receptores biológicos ao biossensor para detecção de analitos. Neste processo, tipos de moléculas bioativas são depositadas diretamente sobre a superfície do suporte sólido (elemento suporte/transdutor) e estabilizadas sob efeitos de forças eletrostáticas fracas do tipo: forças de van der Waals, interações hidrofóbicas, pontes de hidrogênio e forças iônicas. Algumas enzimas bio catalíticas são bastante exploradas neste processo de adsorção, pois as reações de oxirredução catalisadas por essas enzimas, ampliam a transdução de sinais elétricos para biossensores. Dessa forma, muitos biossensores desse tipo conseguem realizar medidas através da transdução de sinais em corrente e tensão elétrica [47].

Todas essas técnicas são extremamente importantes no desenvolvimento de novos biossensores. O campo de materiais biológicos é complexo e vasto com riquíssimas propriedades bioquímicas, deste modo dispositivos como biossensores ainda precisam apresentar características tais como composição, duração do contato, taxa de degradação, morfologia, porosidade, tamanho, química de superfície e outras [48, 49]. Sendo que todas elas estão envolvidas



com desafios reais como limitação de funcionalidade e durabilidade para o caso de dispositivos implantáveis. Além disso, respostas positivas de contato, biocompatibilidade e biofuncionalidade dos materiais são avaliadas pela citotoxicidade, mutagênese (e/ou carcinogênese) e função celular, as quais estão bem relacionadas com a reatividade química dos ambientes biológicos (órgãos, tecidos e células).

No estudo de detecção dos neurotransmissores, diversos tipos de biossensores têm sido amplamente investigados [50]. Por exemplo, proteínas fluorescentes sensíveis a mudanças de polarização do ambiente podem ser injetadas em ambientes extracelulares (espaço sináptico). Quando os neurotransmissores se ligam aos receptores dos neurônios pós-sinápticos, os espectros de fluorescência (intensidades relativas) dessas proteínas são alteradas. Este tipo de estudo mostra que estes biossensores apresentam alta sensibilidade na detecção de neurotransmissores como glutamato, GABA e glicina utilizando esta técnica [51–53]. Entretanto, tipos de biossensores ópticos costumam apresentar também boa especificidade para outras moléculas detectáveis. Nestes casos, os biossensores podem apresentar erros nas medidas de outros tipos de neurotransmissores. Por outro lado, os neurotransmissores (alto ou baixo) reativos têm sido estudados por biossensores eletroquímicos. Estes tipos de dispositivos realizam a transdução de sinais elétricos vindos de compostos oxidados, como corrente e potencial elétrico por meio de um biocatalisador, como uma enzima, anticorpo ou DNA [54]. Glutamato, acetilcolina e dopamina são exemplos de moléculas de baixa e alta reatividade, estudadas com esses biossensores [24]. Por outro lado, biossensores eletroquímicos com sondas de tamanhos relativos podem afetar partes de órgãos de organismos vivos. Nestes dispositivos, certas quantidades de enzimas são imobilizadas para melhorar a sensibilidade nas medidas de detecção. Contudo, a sonda, que possui o componente suporte/transdutor, pode alterar o seu tamanho com base no número de enzimas imobilizadas. Desta forma, este arranjo de imobilização pode danificar regiões delicadas do tecido cerebral. Além disso, durante o processo de detecção, a atividade catalítica das enzimas pode ser reduzida alterando a estabilidade do biossensor diminuindo também a durabilidade do dispositivo [55]. Em virtude dessas considerações, estudos são desempenhados no sentido de novos materiais e novas técnicas para tornar mais eficientes os biossensores e minimizar possíveis efeitos negativos indesejados nas principais características como seletividade, sensibilidade, durabilidade e outras [56,57].

Como discutido anteriormente, diversas características físicas e químicas são essenciais para o funcionamento correto de um biossensor, como alta especificidade, baixo limite de detecção e resposta linear precisa ao alvo molecular. Nos últimos anos, tem sido crescente a investigação teórica e experimental de novos materiais que venham colaborar no desenvolvimento de biossensores mais eficientes [58]. Neste contexto, os nanomateriais surgem como potenciais componentes de dispositivos eletrônicos com características físicas desejáveis. Em

particular, nanomateriais à base de carbono estão presentes no estudo de dispositivos com potencial aplicação em diversas áreas de pesquisa como nanotecnologia e biomedicina.

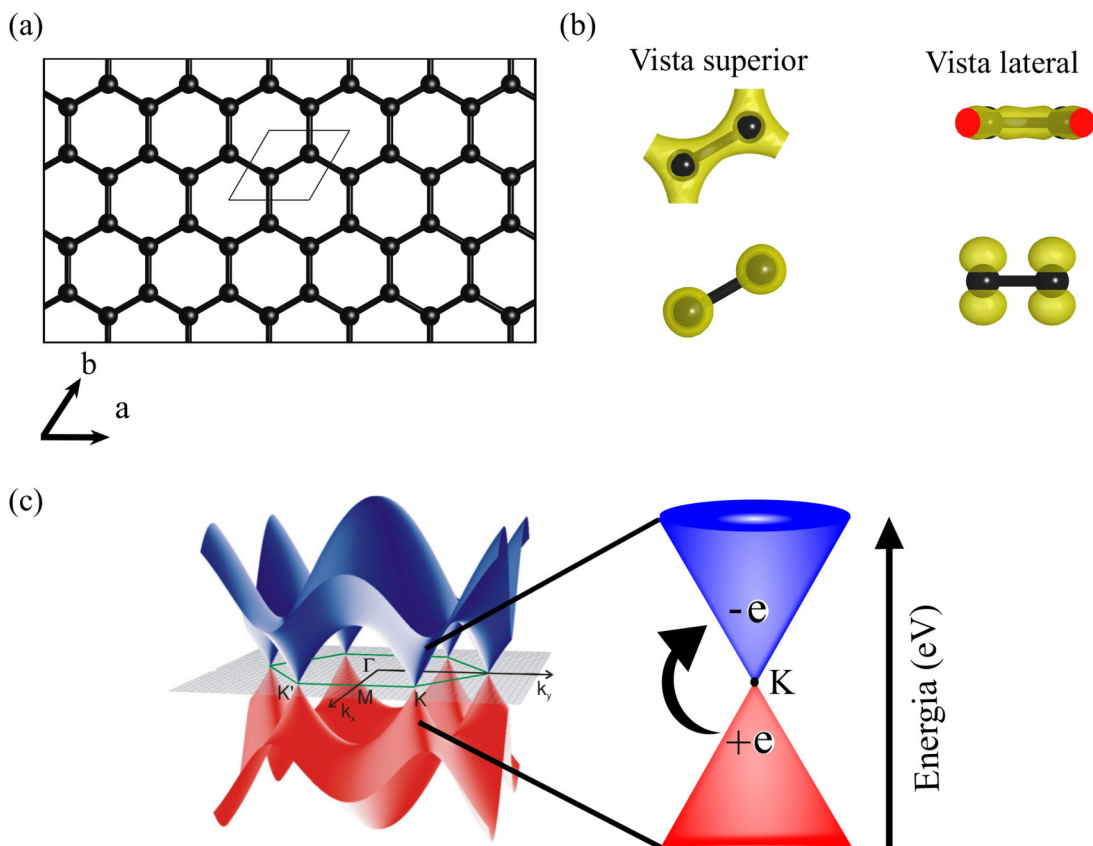
## 2.3 Materiais bidimensionais a base de carbono

### 2.3.1 O grafeno e derivados do grafeno

O grafeno, em particular, é um nanomaterial bidimensional (2D) que apresenta propriedades físicas excepcionais como alta condutividade térmica e elétrica, alta resistência mecânica, flexibilidade e transparência óptica [6, 59, 60]. O grafeno possui átomos de carbono fortemente ligados por estados híbridos ( $sp^2$ ) regularmente distribuídos em uma rede cristalina hexagonal ( $a = b = 2,46 \text{ \AA}$ ) plana com grupo espacial  $P6mm$  [61]. Esta forma estrutural está exposta na Figura 3(a). Na sua configuração eletrônica, três dos quatro elétrons que ocupam as camadas eletrônicas mais externas estão espacialmente distribuídos no orbital híbrido  $sp^2$  (uma combinação dos orbitais  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$ ) formando ligações  $\sigma$  entre os átomos de carbono vizinhos, como ilustrado na Figura 3(b). Essas ligações são constituídas pela superposição de três lóbulos principais do orbital  $sp^2$ . Por outro lado, o orbital  $p_z$  disposto perpendicular à superfície do grafeno é preenchido pelo quarto elétron do carbono. Orbitais  $p_z$  dos carbonos vizinhos sofrem fracas hibridizações para formar ligações do tipo  $\pi$ . Neste processo, os elétrons se mostram deslocalizados sobre os anéis da rede, contribuindo também para a estabilidade estrutural do grafeno. Do ponto de vista geométrico, as ligações covalentes simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\sigma$  e  $\pi$ ) do grafeno possuem comprimentos médios de  $1,42 \text{ \AA}$  com ângulos de ligação iguais a  $120^\circ$ . Estas hibridizações são responsáveis pela alta rigidez estrutural e propriedades térmicas do grafeno. Em sua estrutura eletrônica, os estados das ligações  $\sigma$  e  $\pi$  contribuem para as banda de valência (populada por elétrons) e condução (não populada por elétrons) do grafeno. Por outro lado, as contribuições das ligações  $\pi$  para regiões de energia um pouco superiores ao potencial químico são muito importantes para a condução de elétrons e respondem exclusivamente pelas propriedades eletrônicas do grafeno (estão apresentadas na Figura 3(b)).

Na Figura 3(c) é apresentado o gráfico 3D do aspecto das bandas de energia do grafeno ao longo do espaço de momento ( $\mathbf{K}_x$ ,  $\mathbf{K}_y$ ) dentro da primeira zona de Brillouin. Como podemos observar exatamente no ponto  $\mathbf{K}$ , o maior nível energético da banda valência corresponde ao menor nível de energia da banda de condução. Neste sentido, o grafeno apresenta um caráter de semicondutor de *gap* nulo para transições eletrônicas nessa região das bandas. Além disso, os níveis energéticos desse sistema são altamente dispersivos e apresentam pontos de cruzamento entre as bandas de valência e condução no entorno de pontos específicos de alta simetria. Nestes pontos (identificados com a letra  $\mathbf{K}$ ) notamos a presença de uma relação cônica entre os níveis de energia e o espaço de momento. Na vizinhança desses pontos, portanto, os

Figura 3 – Propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno. (a) Recorte retangular da rede hexagonal do grafeno com a representação da célula unitária contendo dois átomos de carbono e os vetores de rede. (b) Gráfico tridimensional da densidade local de estados eletrônicos com valor de 0,02 elétrons/Bhor<sup>3</sup> com intervalos energéticos aproximados de 20 eV para representar a ligação  $\sigma$  e 3 eV para a ligação  $\pi$ . (c) Estrutura de bandas do grafeno em gráfico 3D calculada ao longo da primeira zona de Brillouin hexagonal. A superfície dispersiva de cor vermelha representa a banda valência, enquanto que a superfície de cor azul representa a banda de condução. Em destaque, um recorte realizado entre as bandas de valência e condução próximo ao nível de Fermi, exatamente no ponto  $\mathbf{K}$ , demonstrando o cone de Dirac.



Fonte: Figuras (a) e (b) foram elaboradas pelo autor. A Figura (c) é adaptada de [62].

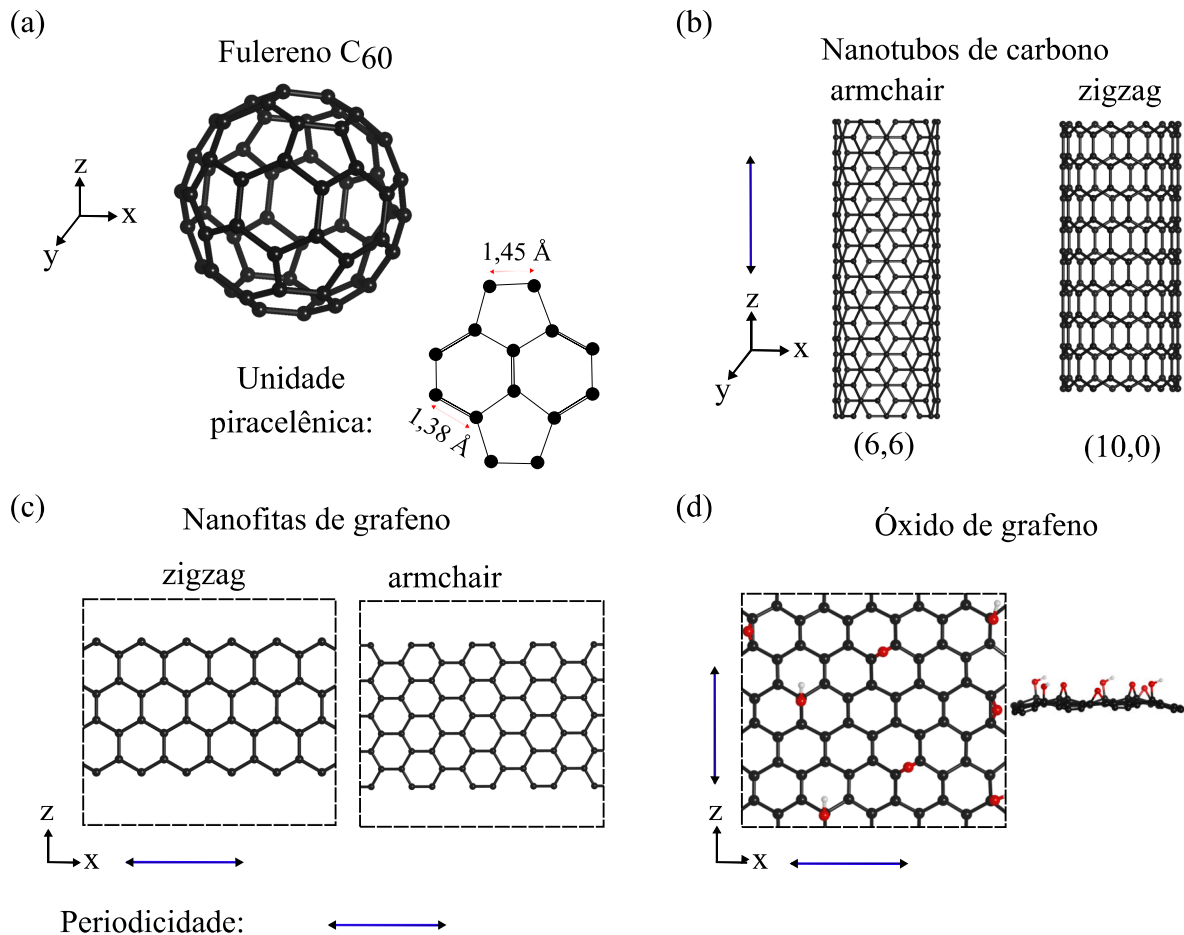
elétrons apresentam uma energia que é linear com o momento ( $E \sim p$ ) [62,63].

Os fulerenos são moléculas compostas por átomos de carbono com hibridização do tipo  $sp^2$ . Estas moléculas possuem formato de bolas ou gaiolas com diferentes quantidades de átomos de carbono, por exemplo, 60, 70 ou 76 átomos [64]. Dentre elas, podemos comentar a molécula fulereno  $C_{60}$  apresentada na Figura 4. Do ponto de vista estrutural, um ângulo piramidal é o elemento geométrico responsável pela forma e maneira de acomodar os átomos de carbono nessas moléculas. Por meio de um ângulo piramidal adequado, tipos anéis de carbono, nos formatos de hexágonos e pentágonos, podem ser conectados e acomodados em diferentes configurações de simetria molecular. Por exemplo, o fulereno  $C_{60}$ , mostrado no Figura 4 (a),

têm formato esferoidal com 60 átomos de carbonos equivalentes. Nesta estrutura, há 32 faces compostas por 20 hexágonos conectados por 12 pentágonos com base no ângulo piramidal de  $11,6^\circ$ , que formam o arranjo altamente simétrico de grupo pontual  $I_h$ . Esta molécula é altamente estável e rígida com 90 ligações carbono-carbono (C-C) e ângulos médios (C-C-C) de  $101,6^\circ$ . Estas ligações estão organizadas da seguinte forma: ligações duplas ( $\sigma$  e  $\pi$ ) de comprimentos  $1,38 \text{ \AA}$  nas três bordas de cada hexágono, sendo estas intercaladas entre ligações simples ( $\sigma$ ) de comprimentos  $1,45 \text{ \AA}$  que estão localizadas nas bordas dos pentágonos. Do ponto de vista eletrônico, a molécula fulereno  $C_{60}$  pode rearranjar estados eletrônicos no seu formato esférico, configurando uma distribuição superficial eletrônica dispersa e rica de elétrons. Por outro lado, a acomodação eletrônica dos estados singletos e tripletos nesta molécula apresenta regiões de níveis energéticos próximos. Este aspecto peculiar de suas propriedades eletrônicas está relacionado com suas características ópticas e de fotoluminescência [65]. Além disso, esta molécula pode se mostrar altamente reativa quimicamente. Esta capacidade química atrai bastante atenção em estudos de tratamentos de doenças com base em fármacos [66]. Recentemente, o fulereno  $C_{60}$  puro e casos de fulerenos  $C_{60}$  dopados foram estudados teoricamente como veículos para entrega de fármacos de cloroquina em ambientes termodinamicamente distintos (estados de fases gasosa e líquida) [67]. Na presença da cloroquina, as mudanças eletrônicas e estruturais dos fulerenos mostraram que o aumento da eletrofilicidade dos complexos (fulereno/cloroquina) está relacionado com o crescimento do momento de dipolo elétrico das estruturas moleculares. Estas informações propõem os fulerenos  $C_{60}$  puro e dopado como possíveis nano veículos de entrega dessa droga em sistemas biológicos [67].

Nano folhas de grafeno quando enroladas podem exibir aspectos geométricos curvos de simetria cilíndrica. Esta formação estrutura pode ser atribuída ao que chamamos de nanotubos de carbono (do inglês *Carbon Nanotubes* (NTCs)). Os NTCs apresentam crescimento na direção dos seus eixos de simetria. Desta forma, eles podem ser entendidos como nanomateriais unidimensionais (1D). Os nanotubos apresentam um interior vazio e paredes de carbono com ligações híbridas  $sp^2$  levemente deformadas com comprimentos médios de  $1,40 \text{ \AA}$  entre ligações simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\sigma$  e  $\pi$ ). Estas paredes dos nanotubos podem ser simples (do inglês *Single-Walled Nanotubes* (SWNTs)) ou múltiplas (do inglês *Multi-Walled Nanotubes* (MWNTs)) [68,69]. Por exemplo, os nanotubos de paredes simples possuem em suas superfícies a mesma rede hexagonal do grafeno, entretanto é possível obter configurações de nanotubos com diferentes formas e tamanhos através de seus elementos geométricos que são vetores quiral, translacional e de simetria. Dentre estes elementos, o vetor quiral altamente importante para formação dos nanotubos e determinante no entendimento de suas propriedades físicas que é representado por  $C_h = (n,m)$  com  $0 < |m| < n$ . Além disso, ele tem a capacidade de definir propriedades estruturais para diferentes formas de nanotubos a partir de uma combinação

Figura 4 – Representação de estruturas à base de carbono. (a) A molécula fulereno  $C_{60}$  em 3D junto e sua unidade piracelênica contendo dois pentágonos conectando dois hexágonos. Os comprimentos de ligação C-C são indicados pelas setas em vermelho. (b) Nanotubos de carbono (6,6) (com borda *armchair*) e (10,0) (com borda *zigzag*) com periodicidade indicada na direção do eixo z. (c) Nanofitas de grafeno com diferentes larguras e configuração de bordas *armchair* e *zigzag*. A periodicidade está indicada na direção do eixo x. (d) Nanofolha de óxido de grafeno 2D contendo os grupos epoxi (C-O) e hidroxil (-OH) localizados em diferentes regiões da monocamada.



Fonte: Figuras (a), (b), (c) e (d) foram elaboradas pelo autor.

linear dos vetores de rede da célula hexagonal do grafeno. Desta forma, o vetor quiral varre uma região angular de  $0^\circ$  a  $30^\circ$  para informar a importante propriedade geométrica denominada de quiralidade ( $\theta$ ) dos nanotubos de carbono, além de ajudar na formação de diferentes tipos de nanotubos de carbono. Por exemplo, nanotubos com valor  $m = 0$  ( $\theta = 0^\circ$ ) mostram formato de borda em sentidos de vai e volta (do inglês *zigzag*) e  $n = m$  ( $\theta = 30^\circ$ ) mostram o formato de braços de poltronas (do inglês *armchair*). Nestas configurações, os átomos de carbono ligados nas bordas apresentam simetrias *sis* e *trans*, respectivamente. Como exemplos destes casos, podemos ver na Figura 4 (b) a representação de dois nanotubos (6,6) (*armchair*) e (4,0) (*zigzag*). Os nanotubos de carbono possuem propriedades mecânicas e elétricas naturalmente ajustáveis



que dependem do seu vetor quiral. Do ponto de vista eletrônico, os nanotubos com borda *armchair* se comportam sempre como sistemas metálicos, enquanto que os o nanotubos com bordas *zigzag* se mostram metálicos quando o valor de  $n$  for múltiplo de três e semicondutores quando  $n$  não for múltiplo de três [70,71]. Estes materiais exibem grande capacidade no estudo de dispositivos associados a sistemas biológicos. Inseridos neste contexto, NTCs têm grande recorrência no aperfeiçoamento e melhoramento nos elementos transdutores de biossensores graças às suas excelentes propriedades como larga área superficial, alta condutividade eletrônica e boa transferibilidade de elétrons. Em particular, sensores de glicose à base de nanotubos de carbono são amplamente usados no diagnóstico e tratamento do diabetes [8,9].

Estudos discutem a modificação estrutural e/ou química de nanoestruturas para o estudo de novas propriedades físicas e químicas. Por exemplo, algumas mudanças estruturais podem ser realizadas inserindo tipos de defeitos em nanoestruturas de grafeno. Partes destes defeitos podem ser realizados através da retirada de alguns átomos constituintes do nanomaterial para criar modificações físicas regulares e/ou irregulares na rede do grafeno obtendo como resultado diferentes formas de “buracos” conhecidos como vacâncias [72,73]. Além disso, alteração química das materiais nanoestruturados é uma técnica frequente em estudos teóricos e experimentais de novos materiais. Este tipo de manejo com trocas de átomos em nanoestruturas é conhecido como dopagem química. Basicamente, neste tipo de estudo diferentes tipos de átomos são inseridos na nanomaterial no intuito de estudar as alterações químicas e novas propriedades físicas existentes [74,75].

Reduzir a dimensionalidade do grafeno de 2D para 1D é uma maneira de construir nanoestruturas conhecidas como nanofitas de grafeno (do inglês *graphene nanoribbons* (GNRs)). Estas estruturas podem ser desenvolvidas realizando cortes em diferentes direções cristalográficas do grafeno. Dependendo da direção escolhida, essas fitas podem ser obtidas com diferentes tipos de bordas *zigzag* e *armchair* e diferentes tamanhos finitos de largura e comprimento. Na Figura 4 (c), podemos observar dois exemplos de nanofitas de grafeno. Estas diferentes configurações de fitas apresentam estados eletrônicos  $\pi$  que estão confinados em regiões próximas aos limites das bordas. Estes estados eletrônicos confinados colaboram inteiramente em novas propriedades eletrônicas e magnéticas. Por exemplo, a modificação do caráter metálico para semicondutor com base no tamanho das larguras (fitas com bordas *armchair*) ou o surgimento de estados ferromagnéticos e antiferromagnéticos localizados, em sua maior parte, na região das bordas (fitas com bordas *zigzag*) [76,77].

As adsorções de pequenas moléculas sobre monocamadas de grafeno (puro e/ou dopado) mostram que a ampla superfície e a densidade eletrônica dos estados  $\pi$  deslocalizados são importantes em aspectos de adsorção física em diferentes sítios da monocamada de grafeno. As interações ocorridas nestes casos de adsorções contribuem para formar estruturas complexas

ou conformações (moléculas/grafeno). Estas conformações ocorrem através de forças intermoleculares (forças de van der Waals e/ou ligações de hidrogênio) e interações de empilhamento  $\pi$ - $\pi$ . Além disso, estas forças/interações promovem o fenômeno de transferências de cargas eletrônicas, que podem ocorrer da molécula para o grafeno ou de forma inversa. Este comportamento de troca eletrônica é bem determinado pelos aspectos de doador ou de receptor de cargas que estão intimamente relacionados com a organização dos estados eletrônicos dos sistemas complexados grafeno/molécula. Desta forma, a presença das moléculas alteram propriedades eletrônicas do grafeno, por exemplo, como a capacidade de modular o *gap* eletrônico com a integração de estados localizados vindos da estrutura eletrônica das moléculas adsorvidas [78].

Por outro lado, as características como hidrofobia e alta aglomeração em solução devido às interações de van der Waals são desafios para a síntese do grafeno puro. Estes desafios também estão presentes em técnicas químicas de construção molecular que são: crescimento molecular sob superfície (*bottom-up*) e crescimento molecular a partir da desconstrução em escala macro (*top-down*) [79]. Neste sentido, óxido de grafeno (OG) é um nanomaterial derivado do grafeno puro, onde o qual é funcionalizado quimicamente através de fortes oxidações. Por exemplo, a esfoliação química em fase líquida de eletrodos à base de grafite em solventes orgânicos protonados (N-metil pirridona ou dimetil formamida), é uma forma de construção molecular de OG, onde que pequenos grupos moleculares funcionais como hidroxil ( $-\text{OH}$ ), alcoxi ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ), ácido carboxílico ( $-\text{COOH}$ ) e epoxi ( $\text{C}-\text{O}$ ) são alocados em diferentes regiões do grafeno, por exemplo, em locais como no centro ou na borda [79]. Uma representação desta descrição pode ser observada na Figura 4 (d). Nestas condições, OG se mostra como um nanomaterial bidimensional possuindo mais átomos de carbono na sua composição molecular. A rede cristalina do OG é similar a rede do grafeno, algumas das hibridizações  $\text{sp}^2$  (com anéis hexagonais aromáticos) são preservadas na estrutura. Contudo, em outros sítios da rede, os átomos de carbono sofrem hibridizações  $\text{sp}^3$  quando se ligam com os grupos funcionais. Desde modo, OG comparado com o grafeno, demonstra modificações superficiais que diferem na capacidade de hidrofobicidade (hidrofilia de superfície) onde que novas regiões hidrofílicas mostram com maior capacidade reativa e interativa. Por outro lado, estes materiais se comportam como semicondutores devido ao fato de existirem estados eletrônicos localizados nos grupos funcionais, gerando assim quebra de simetria eletrônica [80].

As características como composição química, área superficial e estrutura eletrônica de nanomateriais à base de carbono são relevantes para o estudo e desenvolvimentos de novas partes integrantes de biossensores. Nanomateriais como o grafeno, o óxido de grafeno, fulereno e nanotubos de carbono e outros têm sido apontados como materiais promissores no desenvolvimento de sensores biológicos. Por exemplo, estes materiais foram propostos como biossensores eletroquímicos quando funcionalizados com biomateriais enzimáticos e fitas de ácido desoxir-

ribonucleico [81,82]. Recentemente, grafeno funcionalizado com anticorpos foi utilizado como componente de chip para biossensor de antígenos do zika vírus. Este dispositivo apresentou alta sensibilidade com base em medições de corrente elétrica e capacitância, onde que foi verificado aumento de 20% na velocidade de resposta na medida capacitância quando comparado com o grafeno puro. Estas rápidas respostas de valores de capacitância e alta especificidade mostraram que o biossensor à base de grafeno é altamente eficiente da detecção desses analitos analisados em vitro [83]. Nanomateriais à base de grafeno se mostram promissores em trabalhos com dispositivos biológicos, contudo existem desafios a serem superados para aplicações adequadas em sistemas biológicos. Por exemplo, o controle dimensional de camadas sem impurezas, o aspecto altamente hidrofóbico em meios aquosos de sistemas celulares e a baixa transferência de elétrons devido à presença de elementos com alta eletronegatividade [84]. Além disso, questões como toxicidade e biocompatibilidade de nanomateriais à base de carbono têm se mostrado de grande interesse. Trabalhos anteriores revelaram que o grafeno e o OG possuem níveis relevantes de toxicidade em materiais biológicos. Estudos de testes realizados em meios celulares apontam que estes nanomateriais reduzem a taxa de atividade metabólica de sistemas celulares. Além disso, a interação do OG com partes de organismos vivos provoca lesões e inflamações em órgãos humanos (regiões pulmonares) [10] e outros. Desta forma, a confiabilidade destes materiais é reduzida. Contudo, não descarta a possibilidade do uso de outros materiais à base de carbono como materiais de baixa toxicidade.

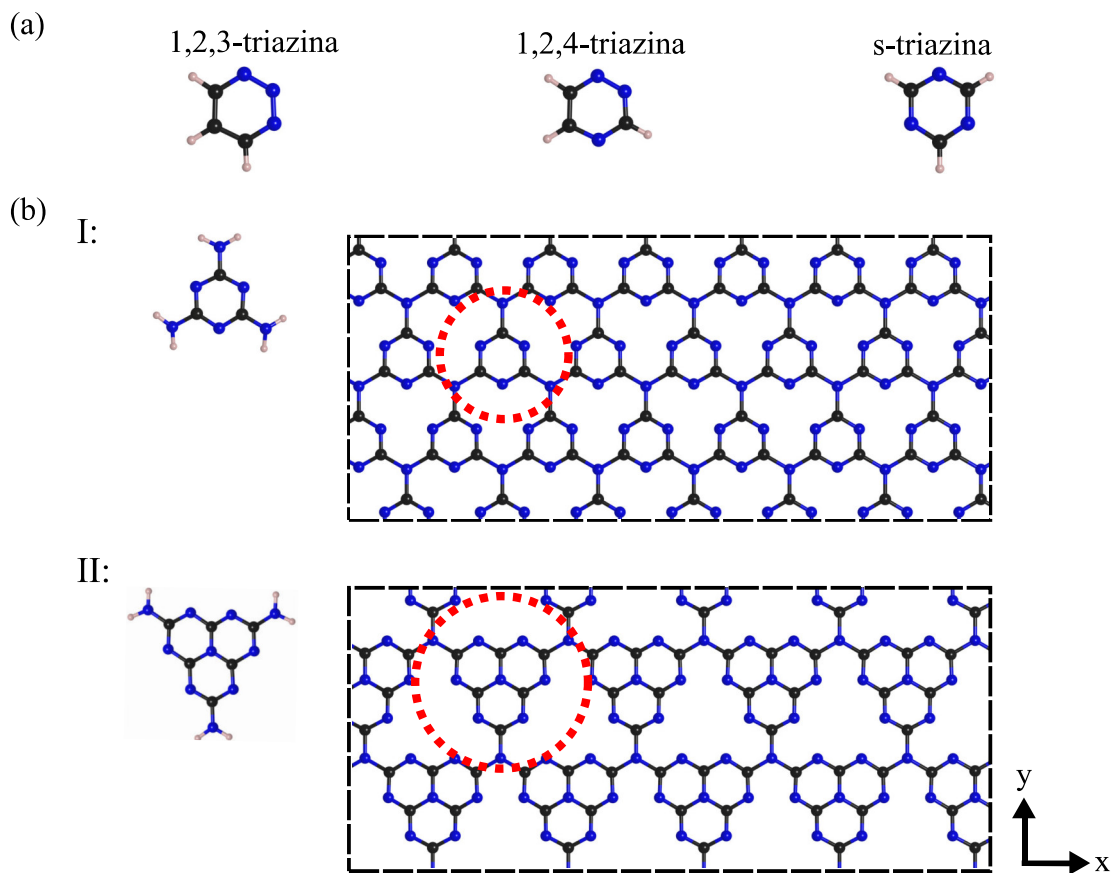
### 2.3.2 Nanomesh

Técnicas químicas de síntese como *bottom-up*, deposição química a vapor e outras, têm sido bem desenvolvidas na síntese de novas estruturas semelhantes ao grafeno com excelente apoio de técnicas de mapeamento atômico como microscopia de força atômica (do inglês *Atomic Force Microscope* (AFM)) e difração de raios X para caracterização estrutural, e no entendimento de propriedades eletrônicas, ópticas e outras [85-87]. Nesta forma de síntese, em geral, os princípios da química supramolecular são utilizados na estruturação de redes altamente ordenadas com base em interações não covalentes (coordenação de ligação de hidrogênio) e/ou interações covalentes para cultivar substratos cristalinos específicos [88,89]. Por exemplo, o crescimento polimérico 2D se dá por pequenas moléculas reativas que são acopladas umas às outras por reações químicas como passos intermediários, deste modo elas ficam confinadas em pequenos blocos encaixados, formando assim um arranjo de nanoestruturas covalentes com dimensões precisamente controladas. Neste sentido, cristais copolímeros, grafeno nanomeshes (ou *Graphene Nanomeshes* (GNMs)), apresentam a formação superficial em regiões como nanoporos (buracos) e pescoços (espaços entre os poros) com dimensões controláveis com base em nanolitografia copolimérica, criando assim superfícies porosas de carbonos con-



jugados [90,91]. A capacidade de controle preciso da formação estrutural com periodicidade estabelecida é consideravelmente importante para manipular propriedades eletrônicas de nanoestruturas. Por exemplo, os GNMs podem exibir propriedades de transporte de carga eletrônica que dependem dos poros e de suas dimensões [92]. Por outro lado, os GNMs podem apresentar características eletrônicas de semicondutores com *gap* direto e ajustável. Esta capacidade eletrônica leva os GNMs a serem considerados em possíveis aplicações de novos dispositivos eletrônicos (transistores), ópticos (fotodetectores) e outros [93-95].

Figura 5 – (a) Representação estrutural da família de triazina. (b) Recortes retangulares dos polímeros cristalinos bidimensionais de I: s-triazina e II: tris-s-triazina baseados em nitreto de carbono gráfico com unidades moleculares de construção em destaque. Em todas as estruturas, os átomos de carbono estão representados por esferas na cor preta e átomos de nitrogênio e hidrogênio estão representados por esferas na cor cinza escuro e branco, respectivamente.



Fonte: Figuras (a) e (b) elaboradas pelo autor.

Nanomateriais porosos como nitreto de carbono gráfico (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) são um tipo de material nanoestruturado polimérico composto por átomos de carbono e nitrogênio conjugados. Estes materiais apresentam anel aromático heterocíclico e tipos diferentes de poros. Além disso, eles podem se organizar empilhando camadas bidimensionais e apresentar estruturas semelhantes ao grafite [96]. O formato característico do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e composição química inspira em nanocompósitos baseados em g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como estruturas cristalinas bidimensionais de tria-

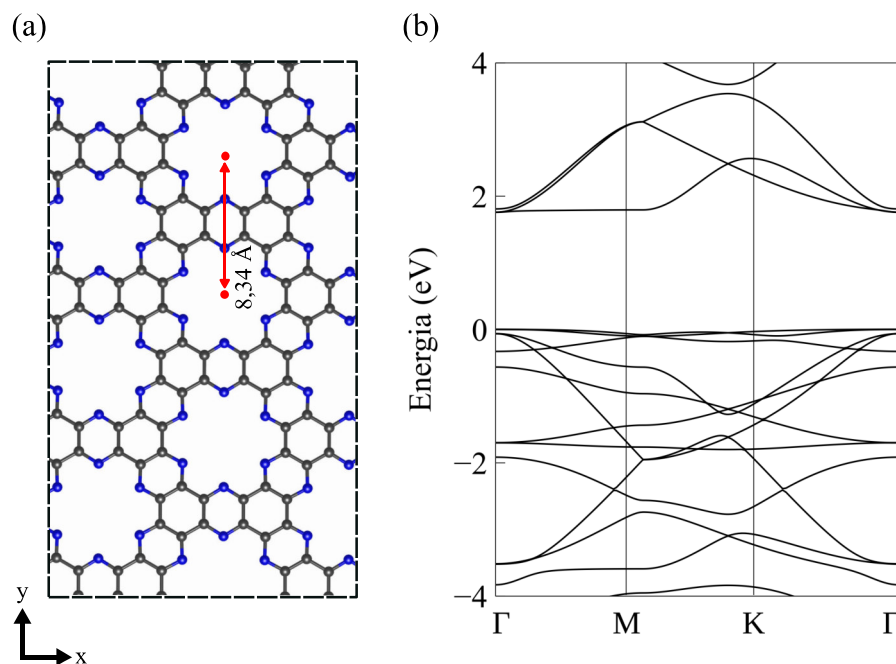
zinas baseadas em nitreto de carbono grafítico (do inglês Triazine-Graphitic Carbon Nitride (TGCN)), as quais tem sido amplamente estudadas em questões como síntese e caracterização de novas estruturas 2D com propriedades físicas interessantes com potencial de aplicação. Deste modo, compostos moleculares de triazinas são moléculas aromáticas que, em geral, possuem a fórmula  $C_3H_3N_3$ . Estas estruturas podem ser de três tipos e possuem a molécula s-triazina como base de construção para matrizes poliméricas de TGCN. Tais matrizes de construção tem como resultado dois tipos cristalinos reconhecidos: s-triazina e tri-s-triazina. Podemos observar estas estruturas na Figura 5. Basicamente, a formação dessas estruturas cristalinas são desenvolvidas por meio das combinações das moléculas s-triazina e tri-s-triazina. Desta forma, o arranjo bloqueado e com ligações covalentes de suas unidades moleculares com hibridização  $sp^2$  compõem superfícies com poros periódicos. O formato dos poros tem o aspecto geométrico triangular de contorno nitrogenado. Este resultado de formato de poros difere de outras estruturas porosas. Desta forma, estes nanomateriais mostram nanoporos e pescoços com formatos e dimensões fixas. Dentre estes sistemas, a estrutura tri-s-triazina se mostra mais estável estruturalmente com base na verificação de cálculos teóricos computacionais [97,98].

Graus de impurezas residuais estão presentes nas sínteses de novos materiais, por exemplo, em tipos de TGCN. Essas impurezas são verificadas através das quantidades de hidrogênios ligados aos átomos de nitrogênio, por exemplo [99]. Isso pode ser observado no estudo de síntese dos polímeros s-heptazinas ( $g-C_6N_7$ ) e triazido-s-triazina ( $C_3N_{12}$ ) [100]. A busca por novos materiais puros à base de TGCN resulta no melhoramento das propriedades físicas e químicas desses nanomateriais. Por exemplo, reduzir as limitações de solubilidade em solventes polares e/ou básicos. Além disso, melhorar a estabilidade química/energética, assim como suas propriedades elétricas, ópticas e dentre outras [101,102]. Por outro lado, a estrutura eletrônica de alguns tipos de TGCN é contribuída por estados eletrônicos dos átomos de carbono e nitrogênio. Desta maneira, o arranjo estrutural e os tipos de ligações químicas desses nanomateriais formam diferentes configurações eletrônicas que podem ser identificadas pelas suas estruturas de bandas e pelos valores de *gap* eletrônicos calculados e/ou medidos. Estes materiais exibem o caráter de semicondutores com valores de *gap* largos variando entre 2,4 eV e 2,7 eV [103,104]. Estas nanoestruturas possuem excelentes características como baixa reatividade química de superfície, porosidade e reatividade óptica. Tais características são interessantes para o estudo de dispositivos detectores biológicos. Neste sentido, estudos recentes mostram que essas estruturas apresentam bom desempenho e boas características para biossensores, principalmente como componentes transdutores, amplificando sinais de eletro quimioluminescência, mostrando alta sensibilidade na detecção de moléculas de glicose, boa biocompatibilidade e baixa nano toxicidade [105,106].

## 2.4 C<sub>2</sub>N-h2D

Recentemente, a nanoestrutura 2D denominada de grafeno com poros nitrogenados (C<sub>2</sub>N-h2D ou C<sub>2</sub>N) foi sintetizada experimentalmente por meio de reações químicas de crescimento em superfícies (*bottom-up*). Como resultado, vários substratos de C<sub>2</sub>N se organizaram em várias camadas empilhadas similares ao grafite mostrando a forma de um *bulk* de C<sub>2</sub>N [11]. A síntese deste nanomaterial se mostrou bastante eficiente e limpa de impurezas residuais em locais como na sua superfície e regiões dos poros. Neste sentido, o C<sub>2</sub>N pode ser observado como um excelente material nanoestruturado puro. Além disso, este nanomaterial demonstra alta flexibilidade estrutural, boa dispersibilidade em líquidos (solventes) bem como excelentes propriedades ópticas e eletrônicas. A composição atômica do C<sub>2</sub>N-h2D é constituída por átomos de carbono (C) (em maioria) e nitrogênio (N). Na Figura 6 (a), está exposta uma monocamada de C<sub>2</sub>N-h2D com átomos de C e N. As ligações covalentes carbono-carbono (C–C) e nitrogênio-carbono (N–C) formam uma rede de anéis heterocíclicos conectados por fortes hibridizações do tipo  $sp^2$ . O modo como os átomos se organizam na estrutura mostra dois tipos de anéis, um anel de benzeno (composto por seis carbonos) e um anel de pirazina (composto por quatro carbonos e dois nitrogênios). Estes anéis estão conectados e podem representar posições atômicas invariantes em toda estrutura formando o grupo de simetria  $D_{2h}$  de seis membros com dois átomos de nitrogênio voltados um para o outro.

Figura 6 – (a) Forma estrutural da monocamada de C<sub>2</sub>N-h2D, em destaque, a periodicidade dos poros com parâmetro rede de 8,34 Å. (b) Estrutura de bandas eletrônica calculada ao longo dos pontos de alta simetria  $\Gamma$ , M, K e  $\Gamma$ , com o *gap* em torno de 1,74 eV.



Fonte: Figuras (a) e (b) elaboradas pelo autor.

A nanoestrutura de  $C_2N-h2D$  possui simetria translacional com parâmetro de rede calculado igual a  $8,34 \text{ \AA}$  (apresentado na Figura 6 (a)). Este resultado apresenta boa concordância com a medida experimental de  $8,24 \pm 0,96 \text{ \AA}$ . A rede cristalina do  $C_2N-h2D$  é estruturada por hibridizações do tipo  $sp^2$ . Estes estados hibridizados podem formar dois tipos de ligações covalentes que são: carbono-carbono (C–C) e carbono-nitrogênio (C–N). Estas ligações possuem diferentes comprimentos médios, sendo  $1,34 \text{ \AA}$  para as ligações C–N presentes nas bordas dos poros. E duas possibilidades iguais a  $1,43 \text{ \AA}$  e  $1,47 \text{ \AA}$  para as ligações C–C. Estes casos de ligações estão compartilhados entre os anéis de benzeno e pirazina. Por outro lado, a forma estrutural e o arranjo das posições dos átomos de carbono e nitrogênio remetem ao  $C_2N$  a seguinte simetria de grupo cristalino:  $P6mmm$ . Esta configuração de estrutura cristalina implica fortemente nas propriedades eletrônicas, vibracionais e térmicas do  $C_2N$  [107].

Do ponto de vista eletrônico, este nanomaterial é um excelente semicondutor. O *gap* eletrônico de  $1,96 \text{ eV}$  medido experimentalmente diz que o  $C_2N$  demonstra ótimas qualidades optoeletrônicas dentre outros tipos de nanomateriais semicondutores [11, 108]. A descrição eletrônica e energética deste sistema pode ser compreendida através da Figura 6 (b). O *gap* de  $1,75 \text{ eV}$  calculado no entorno do ponto  $\Gamma$  da sua estrutura de bandas está próximo da medida experimental. Dada a acomodação eletrônica nesse sistema, as bandas de energia observadas exibem, na maior parte, comportamento dispersivo. Neste sentido, as bandas de valência e condução desse sistema possuem contribuições dos estados  $\sigma$  e  $\pi$  dos átomos de carbono e nitrogênio. Contudo, em regiões próximas ao ponto  $\Gamma$ , níveis de energia mostram o comportamento não dispersivo tanto para a banda de valência, quanto para a banda de condução. Nestes níveis energéticos, os estados eletrônicos são degenerados. O valor mínimo de energia da banda de condução são originados dos estados  $\pi$  altamente localizados e dispostos sobre os átomos de nitrogênio. Por outro lado, o valor máximo de energia da banda de valência corresponde aos estados  $\sigma$  não hibridizados também dos átomos de nitrogênio. Este material tem grande potencial para dispositivos eletrônicos que, em geral, utilizam semicondutores. Para verificar este potencial de aplicação, um transistor de efeito de campo (do inglês *Field-Effect Transistor* (FET)) foi construído usando multicamadas de  $C_2N$ . O dispositivo exibiu a razão liga/desliga de  $10^7$  em condições de temperatura ambiente ( $25^\circ$ ). Tal comportamento confirma a excelente característica de semicondutor para o  $C_2N$  [11].

A estrutura eletrônica do  $C_2N-h2D$  estimula o estudo de novos dispositivos optoeletrônicos e fotocatalíticos que necessitam de alterações químicas menos custosas energeticamente. Por exemplo, alguns estudos teóricos têm procurado novos níveis de absorção óptica na região do *gap* do  $C_2N-h2D$ . As modificações existentes estão relacionadas com a inserção de diferentes elementos dopantes (fósforo (P), arsênio (As), carbono (C) e outros). As estru-

turas modificadas tiveram substituição atômica nos anéis de benzeno e pirazina do  $C_2N-h2D$ . As novas estruturas dopadas exibiram o novo comportamento eletrônico. Os novos estados e níveis energéticos vindos dos elementos dopantes mostraram modificações nas regiões do *gap* eletrônico preservando direto a alterando para indireto. Nestas configurações estáveis, diferentes valores de *gap* monotomicamente crescente indicam a capacidade de sintonizar faixas energéticas de absorção óptica do espectro visível [109,110]. Por outro lado, a redução dimensional de 2D para 1D tem se mostrado frequente no estudo de dispositivos eletrônicos retificadores de corrente elétrica. Além disso, estudos teóricos mostram que nanofitas produzidas de  $C_2N-h2D$  com diferentes direções cristalográficas exibem características entre sistemas semi-metálicos e semicondutores, além de efeitos magnéticos com dependência geométrica ligadas ao comprimento e ao formato de bordas nos casos *zigzag* e *armchair* [111,112].

O  $C_2N-h2D$  possui uma forma estrutural com grande área superficial e composição molecular heterogênea estável. Nesta nanoestrutura, a dimensão do poro e o arranjo dos elétrons na região do poro são aspectos interessantes para o estudo de sensores moleculares. Em diferentes tipos de ambientes podem ocorrer níveis elevados de impurezas tóxicas no ar respirável. Por exemplo, indústrias têm procurado investir em novas tecnologias relacionadas com a separação de pequenas moléculas gasosas de ambientes respiráveis. Neste sentido,  $C_2N$  tem despertado interesse para estudos teóricos de dispositivos capazes de detectar e purificar o ar de diferentes tipos de gases nocivos e/ou tóxicos. A dimensão dos poros e os átomos de nitrogênio contidos constituem uma densidade eletrônica no formato de barreira com características eletrostáticas que levam à alta seletividade de grupos moleculares adsorvidos fisicamente como ( $H_2$ ), gás carbônico ( $CO_2$ ) e outros [113-115].

#### 2.4.1 Biocompatibilidade e toxicidade

Atualmente, são discutidas as causas e os efeitos das interações ocorridas entre nanomateriais e sistemas biológicos [116,117]. A capacidade interativa dos nanomateriais pode desenvolver certos níveis de toxicidade [116]. Por outro lado, é importante considerar o nível de biocompatibilidade que as nanoestruturas apresentam para tipos de sistemas biológicos, por exemplo, nanomateriais à base de carbono [118]. Estes nanomateriais têm se mostrado bastante eficientes no estudo e desenvolvimento de diferentes tipos de biossensores ópticos e eletroquímicos [119]. Para estes casos, podemos considerar as nanoestruturas bidimensionais como grafeno puro, óxido de grafeno e grafeno funcionalizado com componentes biológicos (enzimas, anticorpos e fitas de DNA) [119-121]. Contudo, estes nanomateriais demonstram certos níveis de toxicidade ao interagir com sistemas biológicos nas condições *in vitro* e/ou *in vivo*. Neste sentido, estudos reportam que estruturas baseadas em grafeno podem afetar agressivamente com efeitos de degradação molecular e redução metabólica de sistemas celulares



e outros [122, 123]. Entretanto, estas considerações não descartam a possibilidade de outras nanoestruturas apresentarem a capacidade de interagir de forma biocompatível com sistemas biológicos.

A nanoestrutura porosa  $C_2N-h2D$  tem sido estudada interagindo de diferentes formas em ambientes biológicos. Recentemente, um estudo teórico e experimental realizou um comparativo de toxicidade entre as estruturas  $C_2N-h2D$  e óxido de grafeno ao interagirem com células sanguíneas [124]. Neste processo, diferentes concentrações de  $C_2N-h2D$  (de 0 a 200  $\mu g/ml$ ) interagem com as membranas celulares e preservam as condições fisiológicas das células sanguíneas. Contudo, ainda neste estudo, concentrações de óxido de grafeno interagem fortemente com as células, chegando a expor o conteúdo biológico do interior das células. Estes danos celulares provocados pelo óxido de grafeno ficam mais evidentes através de cálculos teóricos que indicam a forte interação eletrostática ocorrida entre as camadas lipídicas das membranas celulares e uma monocamada de óxido de grafeno em diferentes estados de interação. Tal resultado, neste trabalho, confere ao óxido de grafeno o grau de toxicidade elevada para células sanguíneas [124].

Por outro lado, estruturas moleculares de proteínas prototípicas (*vilina headpiece* (HP35)) conseguem interagir com uma superfície de  $C_2N$  [125]. Diferentes partes das moléculas HP35 realizam interações eletrostáticas na região do poro do  $C_2N$ . Esta parte da nanoestrutura é rica em elétrons. E a alta afinidade eletrônica de partes das moléculas de HP35 colaboraram para formar ligações com os átomos de nitrogênio do poro da nanoestrutura. As moléculas de HP35 passaram por um processo de adsorção física se posicionando de diferentes formas sobre o poro. Após interagir com o  $C_2N$ , as moléculas de HP35 mantiveram preservadas suas propriedades químicas. Esta consideração sobre as moléculas propõe ao  $C_2N$  a biocompatibilidade para compostos moleculares de proteínas prototípicas [125]. Além disso, outras biomoléculas como bases de DNA demonstram capacidade de interação com o  $C_2N-h2D$  [12]. Cálculos teóricos mostram que partes de bases de DNA são capazes sobre regiões da superfícies de  $C_2N-h2D$  por meio de forças fracas. Nesta situação, os estados interagentes entre a superfície de  $C_2N-h2D$  e as bases de DNA derivam de interações eletrostáticas que são combinações das pontes hidrogênio e forças de empilhamento  $\pi-\pi$  ocorridas. Este mecanismo de interação diz que as moléculas sofrem um forte processo de adsorção física. Além disso, as propriedades estruturais e eletrônicas de todos os sistemas se mantêm preservadas. Este resultado, garante a biocompatibilidade e a baixa toxicidade da nanoestrutura  $C_2N-h2D$  para bases de DNA [12].

Estes estudos apresentados inclinam fortemente o  $C_2N$  para pesquisas e aplicações biológicas. Por exemplo, estudos de sensores biológicos baseados neste nanomaterial não são bem difundidos na literatura. A partir disso, é notável o potencial de estudo do  $C_2N$  para o desenvolvimento de novos dispositivos. Portanto, explorar e conhecer como se comportam as

propriedades físicas e químicas deste nanomaterial ao interagir com outras biomoléculas como aminoácidos neurotransmissores, é extremamente importante para o estudo e desenvolvimento de novos biossensores/biomarcadores.

### 3 MÉTODO COMPUTACIONAL

Neste capítulo, consideramos uma estruturação breve do tratamento de cálculos de estrutura eletrônica de sistemas multieletrônicos, tendo como base a teoria do funcional de densidade (DFT). Consideramos também discussões sobre os conjuntos de funções de bases localizadas. Por outro lado, apresentamos uma seção que trata de forma breve como o pacote SIESTA é implementado para cálculos de estrutura eletrônica. Posteriormente, abordamos os principais parâmetros utilizados para os cálculos desenvolvidos para os sistemas NAAs (isolados), C<sub>2</sub>N-h2D (isolado) e NAAs/C<sub>2</sub>N-h2D (interagentes).

#### 3.1 Estrutura eletrônica de muitos corpos

Os estudos que tratam de problemas eletrônicos da matéria (átomos, moléculas e sólidos) consideram um número de partículas relativamente grande. Do ponto de vista da mecânica quântica, estes problemas não dispõem de soluções analíticas. As soluções de tais problemas exigem um número grande de variáveis e são consideravelmente difíceis. Contudo, neste contexto, métodos aproximativos conseguem resolver problemas de estrutura nuclear e eletrônica, apresentando resultados aceitáveis. Para entender como se mostram esses métodos, vamos considerar um sistema quântico regido pela equação de Schrödinger não relativística,

$$H\Psi = \varepsilon\Psi. \quad (3.1)$$

Onde que  $H$  é hamiltoniano do sistema e  $\varepsilon$  é o autovalor de energia correspondente à função de onda (ou autofunção)  $\Psi$ . O hamiltoniano  $H$  é composto por diferentes termos que são: energia cinética do(s) núcleo(s), energia cinética dos elétrons, interação entre os elétrons e núcleo, interação entre os elétrons e por fim a repulsão nuclear (para moléculas e sólidos). Cada um destes termos desempenha um papel físico. Neste sentido, devemos considerá-los adequando ao problema físico que deve ser estudado. Assim, quando estudamos um problema de natureza eletrônica, precisamos considerar, além de outros termos, o comportamento cinético de núcleos e elétrons. Neste caso, é proposta uma separação dos movimentos nuclear e eletrônico conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer (texto complementar na seção 7.1 do Apêndice 7). Esta aproximação impõe que as posições dos núcleos são quase fixas em relação ao movimento dos elétrons. Basicamente, esta condição é baseada na desigualdade entre as massas dos núcleos e dos elétrons. Sendo muito maiores as massas dos núcleos. Desta maneira, pressupomos que os elétrons se movimentam independentemente um dos outros sob a influência de um campo dos núcleos (aproximadamente fixos) e de um campo médio (das interações entre os



elétrons).

Com a aproximação de Born-Oppenheimer, podemos tratar os problemas eletrônicos e nucleares separadamente. Neste sentido, a espectroscopia eletrônica da matéria pode ser estudada por meio de outras aproximações que consideram os termos eletrônicos do hamiltoniano ( $H$ ) e a autofunção ( $\Psi$ ) que estão descritos na equação 3.1. Dentre um conjunto de teorias de cálculos eletrônicos, podemos considerar inicialmente a teoria do orbital molecular. Esta teoria se baseia na construção de uma função de onda (ou orbital molecular) capaz de descrever os comportamentos de muitos elétrons em moléculas ou sólidos. O orbital molecular pode ser descrito como uma combinação de funções de onda (ou orbitais atômicos) conforme apresentado na seguinte equação:

$$\Phi = [c_1\phi_1, \dots, c_i\phi_i]. \quad (3.2)$$

Onde  $\Phi$  é o orbital molecular e  $\phi_i$  representa os tipos de orbitais atômicos com seus respectivos coeficientes  $c_i$ . Qualquer combinação a princípio pode ser utilizada. Contudo, temos que considerar alguns fatores. Partículas de spin semi-inteiro, como os elétrons, pertencem ao grupo dos férmions e possuem um comportamento bem particular. Deste modo, para um estudo correto dessa construção, devemos incluir os estados magnéticos (autoestados de *spin*) dos elétrons. Neste caso, os elétrons que estão acomodados no orbital molecular devem possuir *spins* opostos (princípio de exclusão de Pauli). Uma maneira correta para isso é construir uma função de onda antissimétrica. Um modo de obter funções de onda antissimétricas consiste em construir o chamado determinante de Slater (texto complementar apresentado na seção 7.2 do Apêndice 7).

Quando adotamos o orbital molecular como solução da equação 3.1, consideramos as interações repulsivas dos elétrons. Estas interações dificultam mais ainda o tratamento de soluções para a equação de Schrödinger. Um dos primeiros métodos aproximativos para resolver isto é a aproximação de Hartree-Fock baseada no princípio variacional. Basicamente, o método de Hartree-Fock busca uma solução aproximada (função de onda) para o estado fundamental de um sistema multieletrônico. Contudo, neste método a função de onda que exprime a energia mínima do sistema depende de  $3N$  variáveis (três variáveis espaciais para cada elétron) e ainda as variáveis de *spin*. Isso demanda um alto custo de cálculos. Por outro lado, existem outras teorias que procuram reduzir este custo variáveis e que lidam com o movimento correlato dos elétrons. Dentre estas, aproximações estão as semi-empíricas (CNDO, NDDO, ZDO e outras) e a teoria do funcional de densidade (DFT).

### 3.1.1 Teoria do funcional de densidade

A DFT possui excelente aceitação e apresenta bons resultados em cálculos de estrutura eletrônica. Esta teoria procura tratar um sistema de muitos corpos interagentes em termos da densidade eletrônica total. A DFT incorpora implicitamente os efeitos de troca e correlação dos elétrons. Além disso, esta aproximação consegue adequar o hamiltoniano de um sistema eletrônico para um funcional de energia. Baseado no princípio variacional, a DFT, diferentes de outros métodos, representa o estado fundamental do sistema através da densidade eletrônica. A princípio, esta teoria se baseia em dois teoremas que garantem a densidade eletrônica exata para a energia mínima do sistema. Uma descrição completa destes teoremas está apresentada na seção 7.3 sobre a DFT do Apêndice 7.

As soluções de problemas eletrônicos com a implementação da DFT requerem outras aproximações relacionadas com o efeito eletrônico de troca e correlação. Neste sentido, as equações de Kohn-Sham desempenham um excelente papel para as soluções. O método de Kohn-Sham propõe resolver a equação de Schrödinger de partículas interagentes como partículas fictícias não interagentes. No hamiltoniano do sistema, é estabelecido um potencial efetivo (ou potencial efetivo de Kohn-Sham) que contém, além de outros termos, o termo conhecido por potencial de troca e correlação. O potencial de troca e correlação não pode ser obtido de maneira analítica. Contudo, podemos utilizar aproximações para este termo. Para determinar uma aproximação para este potencial, devemos escolher uma aproximação do funcional de energia de troca e correlação que pode ser abordada basicamente de duas formas: aproximações de densidade local (LDA) e aproximações generalizadas de gradiente (GGA). A partir da escolha do tipo de funcional de troca e correlação, a equação de Kohn-Sham pode ser resolvida através do método de cálculo autoconsistente. A descrição mais clara deste método está apresentada na seção 7.4 do Apêndice 7.

### 3.1.2 Combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)

Estabelecer uma base é um passo crucial para tratar cálculos de estrutura eletrônica. Neste ponto, precisamos construir o tipo de base que consiga descrever aproximadamente todas as propriedades eletrônicas do sistema físico. Por exemplo, a ideia do orbital molecular como uma função abrangendo toda uma molécula é fundamentada no princípio da sobreposição. Desta maneira, os elétrons da molécula podem ser descritos por uma função de onda que envolve toda, ou parte da molécula. Essa sobreposição pode ser feita por uma combinação linear de orbitais atômicos. Para entender melhor, vamos considerar a existência de conjuntos de orbitais moleculares  $\{\Phi_i\}$  (espaciais) com estados de *spins* implícitos que sejam soluções para equação de Kohn-Sham, por exemplo. Assim, vamos propor que os orbitais  $\Phi_i$  sejam combinações li-

neares de uma base de dimensão  $N$ ,  $\{\phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)\}$  (a princípio de orbitais atômicos), centradas nos núcleos:

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_m^N c_i \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = \sum_m^N c_i \phi_i \quad m = 1, 2, \dots, N. \quad (3.3)$$

Os coeficientes  $c_i$  são os parâmetros obtidos pelo método variacional. Além disso, estes parâmetros constituem a matriz de transformação da base de orbitais atômicos  $\{\phi_i\}$  na base de orbitais moleculares  $\{\Phi_i\}$ . Uma vez que a base de orbitais  $\{\phi_i\}$  é escolhida, o cálculo da energia do sistema é reduzido para uma simples mudança de base.

### 3.1.3 Conjunto de funções de base

Em princípio, em sistemas eletrônicos, as funções de base deveriam ser exatamente os orbitais atômicos, uma vez que o átomo de hidrogênio possui solução analítica. Contudo, em sistemas maiores com elétrons interagentes, os comportamentos destes orbitais são completamente diferentes. Portanto, as funções de base criadas para realizar cálculos numéricos devem apresentar resultados consistentes.

#### 3.1.3.1 Funções STO e GTO

Inicialmente, nos cálculos de estrutura eletrônica as principais funções eram os orbitais tipo Slater (do inglês, *Slater Type Orbital* (STO)). Estas funções demonstram similaridades com os orbitais atômicos do átomo de hidrogênio. Deste modo, os orbitais STO são descritos pela equação em razão das coordenadas esféricas:

$$\phi_i(\zeta, n, l, m, r, \theta, \phi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.4)$$

onde  $N$  é uma constante de normalização,  $\zeta$  é o expoente,  $r$ ,  $\theta$  e  $\phi$  são coordenadas esféricas e  $Y_{lm}$  é parte do momento angular. Os termos  $n$ ,  $l$  e  $m$  são os números quânticos: principal, momento angular e magnético, respectivamente. Estas funções foram bastantes usadas em cálculos quânticos, entretanto, ainda demandam um custo elevado para o cálculo de integrais eletrônicas.

Uma melhoria para as bases localizadas venho com os orbitais tipo Gaussiana (do inglês, *Gaussian Type Orbitals* (GTO)). Estas funções são expressadas da seguinte forma:

$$g(\alpha, l, m, n, x, y, z) = N e^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n, \quad (3.5)$$

onde que  $N$  representa a constante de normalização do orbital GTO,  $\alpha$  é expoente. Os outros termos  $x$ ,  $y$  e  $z$  são as coordenadas cartesianas com seus respectivos expoentes  $n$ ,  $l$ ,  $m$  (números quânticos) e  $r = \sqrt{(x^2 + y^2 + z^2)}$  é o raio do orbital GTO. Normalmente, nestas funções de base, as coordenadas cartesianas podem ser substituídas por harmônicos esféricos. Neste caso, os GTO se comportam com Gaussianas esféricas. Estes orbitais podem também construir uma

combinação linear para orbitais moleculares e reduzir um custo computacional maior quando se aplicava um conjunto de base STO. A combinação linear dos orbitais GTO é feita usando funções Gaussianas contraídas com parâmetros fixos. Os termos combinados são Gaussianas primitivas para formar um orbital molecular. Este método, apesar de mostrar melhoria, pode apresentar certa dificuldade devido ao uso de um número elevado de Gaussianas primitivas.

### 3.1.4 Pseudopotenciais

A aproximação do pseudopotencial é uma técnica bastante utilizada em cálculos de estrutura eletrônica. Com este recurso, os métodos de cálculos aproximativos ganham boa redução no número de variáveis para descrever a parte eletrônica de sistemas atômicos. Basicamente, a aproximação do pseudopotencial procura descrever as densidades eletrônicas de estados do core e valência de átomos. As funções de onda eletrônica dos elétrons mais próximas da região do núcleo atômico oscilam bastante. O grande número de oscilações dos estados eletrônicos do core dificulta e custoso realizar cálculos numéricos que descrevam e computem corretamente a densidade eletrônica nesta região. Neste sentido, é mais vantajoso descrever as funções eletrônicas reais por meio de pseudofunções que apresentam comportamento suave numa região crítica do core, isto é, próximo ao raio de corte. Para o tratamento mais completo sobre os pseudopotenciais com a base de ondas planas ortogonais, apresentamos a seção 7.5 do Apêndice 7.

## 3.2 Pacote de simulação computacional SIESTA

Atualmente, existe uma boa quantidade de pacotes de simulação computacional, dentre eles, o SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) é um programa que também realiza cálculos de primeiros princípios [15]. Todos os cálculos realizados neste trabalho foram feitos usando o SIESTA. Este programa foi implementado para fazer cálculos de estrutura eletrônica e simulação de dinâmica molecular para átomos, moléculas, sólidos e superfícies. Os cálculos feitos pelo SIESTA têm por base a DFT com aproximações de densidade local (LDA), ou com aproximações generalizadas de gradiente (GGA).

Este pacote de simulação aplica em seus cálculos condições periódicas de contorno e usa um conjunto de bases numéricas localizadas como um conjunto de orbitais atômicos. O SIESTA emprega a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) de alcance finito para construir um conjunto de base de orbitais de Kohn-Sham (ou orbitais moleculares). Estas bases localizadas permitem SIESTA realizar cálculos resolvendo a equação de Kohn-Sham com um custo computacional linearmente dependente da dimensão,  $L$ , do sistema (átomo, molécula ou sólido, por exemplo). Além disso, estas funções de base apresentam comportamento nulo em regiões acima de um raio de corte. Neste ponto, elas não são computadas no desenvolvimento

cálculo. Estas vantagens possibilitam ao pacote SIESTA uma boa economia de tempo e de esforço computacional.

### 3.2.1 Conjunto de bases numéricas

O SIESTA representa os conjuntos de base de seus cálculos como bases numéricas. Estes conjuntos de base de orbitais atômicos são descritos pelo produto de uma parte radial numérica e outra parte angular que é um harmônico esférico para cada átomo  $I$  localizado em  $R_I$ :

$$\varphi_{lmm}(r) = \varphi_{ln}(r_I) Y_{lm}(\hat{r}_I), \quad (3.6)$$

onde  $r_I = r - R_I$  indica as coordenadas eletrônicas. Esta base apresenta momento angular (indicados pelos valores de  $l$  e  $m$ ) que, no geral, podem possuir vários orbitais (indicados por  $n$ ) com mesma dependência angular. Cada orbital apresenta diferentes dependências radiais em que cada função radial pode possuir diferentes raios de corte. Esta configuração de base é convencionalmente chamada de base *múltiplo- $\zeta$* . As funções da base *múltiplo- $\zeta$*  podem ser empregados em vários métodos numéricos. Por exemplo, o SIESTA adota como padrão a base dupla zeta com polarização (do inglês, *Double- $\zeta$  plus Polarization (DZP)*) [15]. Quando os orbitais atômicos são deformados, ou polarizados, pelos átomos vizinhos com os quais formam ligações químicas. Uma forma de aprimorar a descrição dos orbitais moleculares, considerando esses efeitos de distorção, é adicionar aos conjuntos de base, as funções de polarização. Estas funções são incluídas para descrever orbitais atômicos com momento angular superior àqueles da valência. Por exemplo, para o átomo de hidrogênio, que requer apenas funções tipo  $s$ , podem ser adicionadas funções tipo  $p$ ,  $d$ ,  $f$ . Para átomos de carbono e oxigênio, por exemplo, as funções de polarização são as do tipo  $d$ ,  $f$  e  $g$ . Os cálculos realizados pelo SIESTA empregando a base DZP têm apresentado bons resultados, por esse motivo, adotamos estes conjuntos de base em nossos cálculos.

### 3.2.2 Hamiltoniano eletrônico

O hamiltoniano eletrônico utilizado pelo SIESTA para resolver a equação de Khon-Sham é apresentado na equação a seguir:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^l(r) + V^H(r) + V^{XC}(r) \right] \psi_{ln}(r) = \varepsilon \psi_{ln}(r). \quad (3.7)$$

Considerando as unidades atômicas ( $e = m_e = \hbar = 1$ ), a equação 3.7 é descrita na forma de coordenadas radiais dos elétrons. As autofunções  $\psi_{ln}(r)$  resultam da multiplicação de uma função radial por um harmônico esférico. Os dois termos iniciais presentes na equação 3.7 são o operador energia cinética dos elétrons e os outros termos  $V^l(r)$ ,  $V^H(r)$  e  $V^{XC}(r)$  são

o potencial semi-local, o termo (ou potencial) de Hartree e potencial de troca e correlação, respectivamente. Os potenciais  $V^H(r)$  e  $V^{XC}(r)$  são usados para representar a pseudo carga dos elétrons de valência. O potencial  $V^l(r)$  é construído a partir da projeção dos estados do core pelo método de Kleinman-Bylander [126]. Neste processo,  $V^l(r)$  possui uma carga local dado o potencial  $V^{local}(r)$  que deve ser representado numa rede do espaço real de configurações. Em condições determinadas pelo raio ( $r_c$ ) de corte da pseudofunção, por exemplo, dado  $r < r_c$  a pseudo carga local ou carga positiva no SIESTA é indicada pela seguinte expressão:

$$\rho(r)^{local} \approx \exp[-(\sinh(abr)/\sinh(b))^2], \quad (3.8)$$

onde que são considerados os valores  $a = 1,82/r_{core}$  e  $b = 1$  como parâmetros ajustados pelo pacote SIESTA [15]. Por outro lado, quando observada em regiões maiores ( $r > r_c$ ), a carga local é aproximada para zero.

Os potenciais  $V^H(r)$  e  $V^{XC}(r)$  também são construídos através das pseudofunções de base. Entretanto, para o potencial  $V^{XC}(r)$  diferentes métodos de aproximação são utilizados. Estes métodos se baseiam em funcionais de densidade eletrônica. Por exemplo, têm-se as aproximações de densidade local (LDA) e do gradiente generalizado (GGA). O SIESTA usa estas aproximações baseadas em diferentes maneiras de parametrização [15]. É importante mencionar que as interações ocorridas entre elétrons por deformações nas nuvens eletrônicas de sistemas interagentes podem ser inclusas. Neste sentido, para representar as densidades de cargas deformadas (dipolos elétricos) que interagem, por exemplo, o pacote SIESTA inclui contribuições de aproximação do potencial do tipo van der Waals.

### 3.2.3 Erro de sobreposição de base (BSSE) com o SIESTA

Em cálculos de interações intra e/ou intermoleculares, erros de cálculos aparecem no resultado da sobreposição do conjunto de base de dois ou mais sistemas interagentes. Estes erros, normalmente, se mostram quando as bases são termos aproximados de funções analíticas centrados em diferentes pontos (núcleos atômicos) que dependem da geometria do sistema. Para estudar as interações entre sistemas com pacotes de simulação computacional que usam conjuntos de bases localizadas, é necessário aplicar cálculos extras para se obter uma parcela corrigida das energias totais dos sistemas interagentes. Assim, estes cálculos de correção podem informar uma energia de interação correta. Este método de cálculo é denominado de erro de sobreposição do conjunto de base (do inglês *Basis Set Superposition Error* (BSSE)) [127]. Este método pode ser aplicado de diferentes formas que dependem do tipo de interação e do pacote de simulação atômica utilizado. Geralmente, a correção BSSE considera dois sistemas  $A$  e  $B$ , separados por uma distância  $\mathbf{R}$ . A energia de interação dos sistemas é obtida pelo método de contrapeso biva-

riacional como é indicado pela seguinte equação:

$$\Delta E_{AB} = E_{AB} - E_A - E_B. \quad (3.9)$$

onde que  $\Delta E_{AB}$  é a energia de interação,  $E_{AB}$  representa a energia do sistema complexo,  $E_A$  e  $E_B$  representam as energias dos subsistemas isolados. Para realizar o que chamamos de contrapeso, devemos assumir que os subsistemas  $A$  e  $B$  possuem um conjunto de bases finitas  $S_A$  e  $S_B$ , respectivamente.

A energia de interação, dada na equação 3.9, é calculada novamente usando as base  $S_A$  e  $S_B$  dos subsistemas inserindo uma nova base  $S_{AB} = S_A \cup S_B$  a partir das bases dos subsistemas, conforme apresentado na equação a seguir:

$$\Delta E_{AB}(S_{AB}) = E_{AB}(S_{AB}) - E_A(S_A) - E_B(S_B). \quad (3.10)$$

E a partir da equação 3.10 é possível calcular de forma correta a energia de interação  $E_{AB}(S_{AB})$ .

Em nossos cálculos de energia de interação, buscamos adotar o método de contrapeso para obter valores corretos de energia. Para realizar este cálculo de forma correta no pacote SIESTA, podemos adequar o método de contrapeso através do implemento átomo fantasma. Neste método, inserimos os átomos fantasmas que possuem funções de base pertencentes ao conjunto de base  $S_{AB}$ . Para obter a energia de contrapeso, devemos inserir os átomos fantasmas usando a seguinte equação:

$$\Delta \tilde{E}_{AB} = E_A(S_A) + E_B(S_B) - E_{AG_B}(S_{AB}) - E_{G_A B}(S_{AB}), \quad (3.11)$$

sendo  $G_A$  e  $G_B$  os átomos fantasmas A e B, respectivamente.

Através do resultado da equação 3.11, é esperado que se possa corrigir valores de energia de interação que são obtidos a partir da equação 3.10. Portanto, a correção BSSE para valores das energias de interação é verificada pela diferença entre resultados encontrados nas equações 3.10 e 3.11, que pode ser indicada pela equação

$$\Delta E_{BSSE}(S_{AB}) = \Delta E_{AB}(S_{AB}) - \Delta \tilde{E}_{AB}, \quad (3.12)$$

onde que  $\Delta E_{BSSE}(S_{AB})$  é o valor de energia corrigida. Normalmente, o valor encontrado de  $\Delta E_{BSSE}(S_{AB})$  é menor que o valor de  $\Delta E_{AB}(S_{AB})$ .

### 3.2.4 Cálculo de propriedades ópticas

Para iniciar esta parte, faremos um comentário breve da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria do ponto de vista da mecânica quântica. Basicamente, os elétrons interagem com a radiação eletromagnética absorvendo e/ou emitindo pacotes de energia (fótons).



Quando os elétrons são excitados para outros níveis discretos de energia, a radiação absorvida ou emitida possui um valor energético aproximadamente igual à diferença de energia dentre esses níveis. A partir desse ponto, podemos pensar que no hamiltoniano eletrônico do sistema possui um potencial oscilante e dependente do tempo. É possível interpretar este problema com base na equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$(H_0 + H(t)) \psi(\mathbf{r}; t) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}; t), \quad (3.13)$$

onde  $H_0$  corresponde ao hamiltoniano do sistema não perturbado e  $H(t)$  é o hamiltoniana que exprime a perturbação. Uma maneira de resolver a equação 3.13 é considerar o problema dividido em duas partes, a parte não perturbada ( $H_0$ ) e a parte perturbada ( $H(t)$ ). As soluções para esse problema são descritas por técnicas de aproximação. Uma descrição desta teoria é apresentada no Anexo B.

Tendo por base a DFT como método de cálculo, é possível verificar que as transições eletrônicas são obtidas através dos elementos da matriz energética de Khon-Sham que são, na verdade, os autovalores de energia da equação 3.13. Estes estados transitáveis ficam organizados nas regiões de energia entre as bandas de valência e condução de sistemas. Para calcular essas probabilidades de transição entre os estados dos elétrons, o pacote SIESTA utiliza o teorema de perturbação com base na aproximação de transição de dipolo [15]. Neste método, a interpretação das probabilidades de transição são verificadas pelas quantidades físicas partes real e imaginária do tensor função dielétrica,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (3.14)$$

onde  $\varepsilon(\omega)$  é um tensor (com índices omitidos) contendo as partes real ( $\varepsilon_1(\omega)$ ) e imaginária ( $\varepsilon_2(\omega)$ ). Estes tensores podem ser obtidos a partir de um operador de momento de dipolo elétrico. Para isso, estes operadores usam a base de autofunções que constituem as bandas de valência e condução. Desta maneira, inicialmente, a parte imaginária da função dielétrica do sistema é calculada através da seguinte equação:

$$Im \varepsilon(\omega)_{\gamma\beta} = \varepsilon_2(\omega) = \int d\mathbf{k}d\mathbf{k}' \left[ \frac{f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}'}}{E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}} - \hbar\omega} \right] \langle \psi_{\mathbf{k}} | P_{\gamma} | \psi_{\mathbf{k}'} \rangle \langle \psi_{\mathbf{k}} | P_{\beta} | \psi_{\mathbf{k}'} \rangle, \quad (3.15)$$

onde  $f_{\mathbf{k}}$  é a distribuição de Fermi-Dirac de estados eletrônicos em função do espaço  $\mathbf{k}$ , e  $\omega$  é frequência de radiação eletromagnética. Na equação 3.15,  $P$  é operador momento de dipolo (matriz de transição de dipolo) entre as bandas  $\gamma$  e  $\beta$ . As autofunções  $\psi_{\mathbf{k}}$  e  $\psi_{\mathbf{k}'}$  correspondem às bandas de valência (estados ocupados) e condução (estados desocupados), respectivamente. A diferença entre os valores de energia  $E_{\mathbf{k}'}$  (energia da banda de condução) e  $E_{\mathbf{k}}$  (energia da banda valência) indicam a possível diferença de energia para a transição eletrônica entre as bandas  $\gamma$



e  $\beta$ . Os vetores de onda  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$  representam os estados eletrônicos no espaço de momento.

O cálculo da parte real ( $\epsilon_1(\omega)$ ) do tensor da função de dielétrica é obtido através da parte imaginária ( $\epsilon_2(\omega)$ ) que é fornecida pela pacote SIESTA. Desta forma, a equação que exprime as formas dos componentes do tensor  $\epsilon_1(\omega)$  é dada pela relação de Kramers-Kroning

$$Re \epsilon(\omega)_{\gamma\beta} = \epsilon_1(\omega) = \delta_{\gamma\beta} + \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} d\omega' \left[ \frac{\omega' Im \epsilon(\omega)_{\gamma\beta}}{\omega'^2 - \omega^2} \right]. \quad (3.16)$$

O tensor função dielétrica fornece dados sobre os aspectos ópticos que podem ser observados pelas partes real e imaginária dada a condição de polarização eletromagnética. É possível calcular também outras propriedades ópticas a partir do tensor (função dielétrica) como absorção óptica, índice de refração, transmitância e reflectância. Por exemplo, o coeficiente de absorção óptica ( $\alpha(\omega)$ ) é calculado através da manipulação algébrica dos resultados das equações 3.15 e 3.16. Neste processo, a equação final tem o seguinte resultado:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega(\sqrt{\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} - \epsilon_1(\omega))^{1/2}. \quad (3.17)$$

Contendo as frequências ( $\omega$ ) e as partes real ( $\epsilon_1(\omega)$ ) e imaginária ( $\epsilon_2(\omega)$ ) do tensor função dielétrica.

Nesta seção, foi discutida uma breve descrição de como o pacote de simulação computacional SIESTA é implementado para realizar cálculos de estrutura eletrônica. Destacamos também o cálculo de BSSE e o cálculo de propriedades ópticas. Portanto, para não desviar do foco principal deste trabalho, sugerimos uma leitura do artigo e do manual que tratam do pacote SIESTA [15,128].

### 3.3 Parâmetros de cálculo para o estudo dos sistemas isolados e interagentes

Todo o estudo das interações entre os aminoácidos neurotransmissores (NAAs) Glicina, ácido  $\gamma$ -aminobutírico e glutamato (do inglês Glycine (*Gly*),  $\gamma$ -aminobutyric acid (*Gaba*), Glutamate (*Glu*)) e a monocamada  $C_2N$ -*h2D* foram desenvolvidos usando a DFT implementado o pacote SIESTA [15,129]. Por meio da aproximação do pseudopotencial, consideramos os pseudopotenciais de norma conservada Troullier-Martins para representar os elétrons do core e o conjunto de base numéricas DZP para os elétrons de valência. Para calcular a parte energética dos sistemas que consideram a interação elétron-elétron, usamos as aproximações generalizadas de gradiente com a parametrização de Perdew-Burke-Ernerhof (GGA/PBE) [130]. Consideramos também correções de efeitos dispersivos de van der-Waals (vdW) através da técnica Grimme DFT-D2 [131]. Em todos os casos, consideramos a energia de corte 300 Ry para o cálculos de otimização das estruturas NAAs e  $C_2N$ -*h2D*. Na parte dos cálculos de relaxação das estruturas, adotamos uma malha de pontos especiais  $1 \times 1 \times 1$  para os NAAs isolados. Por outro

lado, para os sistemas periódicos  $C_2N-h2D$  célula unitária e supercélula (supercélula/NAAs), adotamos as malhas de pontos especiais  $50 \times 50 \times 1$  e  $20 \times 20 \times 1$  no espaço  $\mathbf{k}$ , respectivamente. Esses pontos são baseadas no método de Monkhorst–Pack para descrever adequadamente zona de Brillouin. Para todas as direções não periódicas, foi acrescentada uma distância extra de vácuo superior a  $20 \text{ \AA}$  ao longo direção do eixo  $z$  para evitar interações indesejadas.

O tipo de conjunto de base influencia diretamente no custo computacional. Os tipos de bases que adotam a LCAO oferecem um custo menor para os nossos cálculos devido às quantidades de espaços vazios presentes em nossas células de simulação. Por esse motivo, adotamos o pacote SIESTA como sendo essencial para nossos cálculos. O SIESTA usa bases localizadas, portanto os cálculos tiveram um custo computacional menor. Em todos os nossos cálculos, o critério de convergência da energia total dos cálculos autoconsistentes foi definido para alcançar o valor  $10^{-5} \text{ Ry}$  e as otimizações foram realizadas até que as componentes de forças de Hellmann-Feynman em cada átomo atingissem um valor menor que  $0,04 \text{ eV/\AA}$ . A supercélula  $C_2N-h2D$  foi usada como modelo de superfície para as simulações dos sistemas NAAs/ $C_2N-h2D$ . As moléculas de NAAs foram dispostas sobre a superfície de  $C_2N-h2D$  em diferentes locais e distâncias em relação ao eixo  $z$  usando o programa Avogadro 1.2.0 [132]. Para cada molécula de NAAs, uma rotação de  $30^\circ$  foi considerada ao longo dos eixos  $x$  e  $y$  (paralela à superfície de  $C_2N-h2D$ ) passando por um processo de pré-otimização (como passo inicial) por meio de mecânica molecular com algoritmo de descida abrupta e campo de força MMFF94 [133].

Todos os nossos sistemas possuem posições de interação intermoleculares com diferentes distâncias. Dentre todas as configurações NAAs/ $C_2N-h2D$  otimizadas, foram consideradas relevantes para estudo aquelas que mostraram energias de interação corrigidas. Para obter os valores de energias não sub/superestimados, utilizamos o método BSSE. No nosso estudo, definimos  $E_b$  como energia de interação para os sistemas NAAs/ $C_2N-h2D$ . Os cálculos das energias de interação dos sistemas foram adequados à equação 3.10 (apresentada na seção anterior). Assim, a energia de interação de nossas estruturas foram obtidas pela seguinte equação:

$$\Delta E_b = E_{NAAs/C_2N-h2D} - E_{NAAs} - E_{C_2N-h2D}, \quad (3.18)$$

onde  $E_{NAAs/C_2N-h2D}$  é a energia dos sistemas interagentes,  $E_{NAAs}$  é a energia do aminoácido isolado em fase gás de conformação molecular mais estável (neutra ou zwitteriônica). E  $E_{C_2N-h2D}$  é a energia da super célula  $2 \times 2 \times 1$  do  $C_2N-h2D$  (otimizada). É importante mencionar que todas as energias foram corrigidas e analisadas através dos passos indicados nas equações 3.11 e 3.12, respectivamente. Portanto, depois de obtidas todas as configurações de todos os sistemas estáveis, consideramos os precedimentos de estudo e análise das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

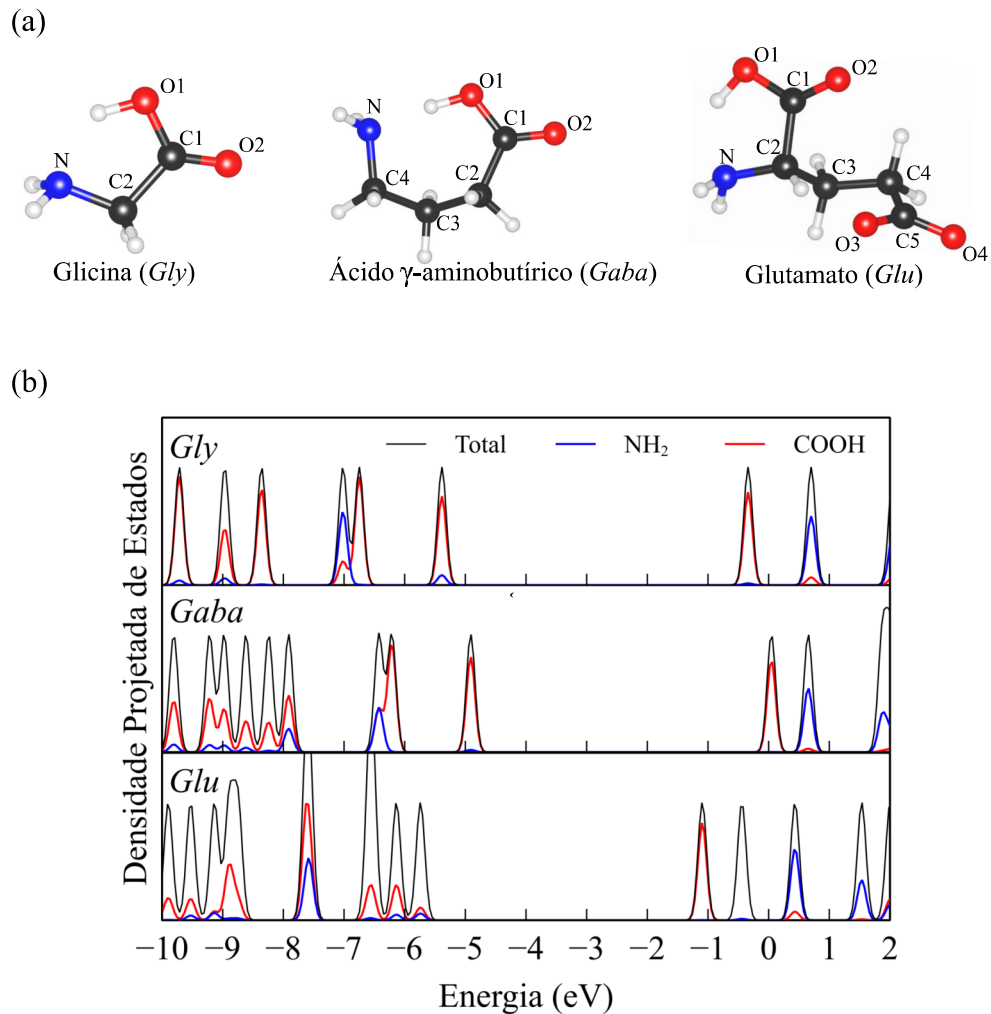
Neste capítulo, iremos apresentar os principais resultados obtidos para as moléculas de aminoácidos neurotransmissores adsorvidas em uma única camada bidimensional de grafeno com poros nitrogenados (do inglês, *Nitrogenated holey two-dimensional structures-C<sub>2</sub>N-h2D*). As discussões serão realizadas em três seções: Propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas.

### 4.1 Propriedades estruturais

A presença dos grupos funcionais nas moléculas de aminoácidos desempenham um papel fundamental quando estas estruturas encontram-se em diferentes meios e superfícies [134]. Por exemplo, os grupos amino e carboxílico podem levar a uma transferência interna de prótons, bem como a troca de prótons com o ambiente resultando em dois estados químicos estáveis (neutro e zwitteriônico). Na forma isolada (em fase gás) as moléculas de aminoácido apresentam preferencialmente a forma neutra, ou seja, sua forma não zwitteriônica. Assim, estudamos inicialmente a forma neutra como pode ser visto na Figura 7 (a). É importante notar que as estruturas relaxadas dos aminoácidos *Gly*, *Gaba* e *Glu* apresentam conformação com aspecto dobrado devido às ligações intramoleculares de hidrogênio (O1H...N). Estas interações apresentam comprimentos médios aproximadamente 1,77 Å, 1,63 Å e 1,78 Å, respectivamente. As moléculas *Gly* e *Gaba* mostram-se ligeiramente planar, enquanto que a molécula de glutamato apresenta uma curvatura em direção ao átomo C2 devido à cadeia lateral. Os dados geométricos adicionais para cada estrutura podem ser encontrados no Apêndice 8.

O estudo dos aspectos energéticos dessas estruturas moleculares podem auxiliar na compreensão de eventuais mudanças quando as mesmas estiverem sob a superfície de C<sub>2</sub>N. Além disso, a localização dos níveis de fronteira podem determinar a natureza doadora ou aceitadora de cada estrutura. Na Figura 7 (b) a densidade projetada de estados (do inglês: *Projected Density of States-PDOS*) mostra a natureza dos estados moleculares para as moléculas isoladas *Gly*, *Gaba* e *Glu*, respectivamente. O orbital molecular mais alto ocupado (do inglês: *Highest Occupied Molecular orbital-HOMO*) está principalmente localizado no grupo carboxílico (-COOH) em ambas as moléculas *Gly* e *Gaba*, enquanto que no sistema *Glu*, o HOMO é derivado predominantemente da cadeia lateral. Observa-se, também, que os valores energéticos dos HOMOs para estes três tipos de NAAs apresentam a seguinte ordem: *Gaba* > *Gly* > *Glu*. É importante observar que o Potencial de Ionização (PI) e Afinidade Eletrônica (AE) são consideradas a partir dos níveis energéticos HOMO negativo e LUMO da molécula, respectivamente [135, 136]. Desta forma, pode-se afirmar que a molécula *Gaba* é a doadora de elétrons mais

Figura 7 – (a) Estruturas geométricas otimizadas das moléculas isoladas Glicina (Gly), ácido  $\gamma$ -aminobutírico (Gaba) e Glutamato (Glu). (b) Densidade projetada de estados correspondendo aos grupos funcionais amina ( $-\text{NH}_2$  linhas na cor azul) e carboxílico ( $-\text{COOH}$  linhas na cor vermelho).

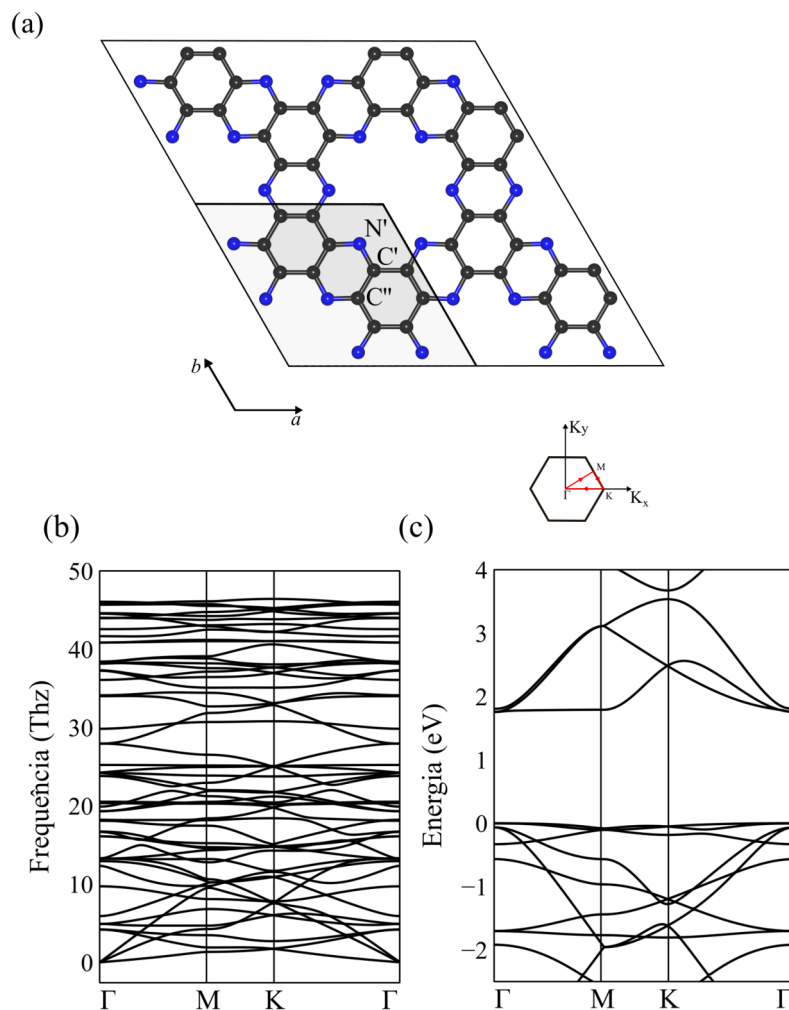


Fonte: elaboradas pelo autor.

eficiente, uma vez que esta molécula possui o menor valor de PI (energia necessária para remover um elétron). Curiosamente, todas as moléculas apresentam o orbital mais baixo desocupado (do inglês: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital-LUMO*) localizado majoritariamente sobre o grupo  $-\text{COOH}$ . Por outro lado, os valores energéticos para orbitais LUMO dos NAAs indicam que a molécula *Glu* apresenta alta AE, mostrando assim, sua excelente capacidade de receber elétrons. Em princípio, a presença da cadeia lateral contida no *Glu* aumenta sua afinidade eletrônica, diminuindo o nível energético do LUMO em comparação com os outros dois aminoácidos. Além disso, essas moléculas apresentam gap HOMO-LUMO (lacuna de energia entre os níveis eletrônicos de fronteira) em torno de 5,04 eV, 4,92 eV e 4,64 eV para *Gly*, *Gaba* e *Glu*, respectivamente. É importante ressaltar que os orbitais moleculares dos aminoácidos

desempenham um papel crucial nos processos de formações e rompimentos de ligações moleculares com superfícies estruturas orgânicas e inorgânicas [137, 138]. Por exemplo, mecanismos de inibição da corrosão de superfície de cobre foram analisados com base nos orbitais de fronteira das moléculas Cisteína (do inglês *Cysteine* (CYS)), Glutamina (do inglês *Glutamine* (GLA)) e Glicina, onde foi revelada a importância de seus grupos funcionais no processo de interação [139]. Além disso, o mecanismo de interação entre estruturas de aminoácidos e materiais à base de carbono resultam um equilíbrio sutil entre as forças de van der Waals e interações eletrostáticas, sem a formação de ligações covalentes [140-142].

Figura 8 – (a) Visão frontal da super célula da monocamada de  $C_2N-h2D$  ( $2 \times 2$ ) otimizada ao longo das direções dos eixos  $x$  e  $y$ , utilizada para o estudo de adsorção das moléculas de aminoácidos. A célula unitária é ilustrada através da área hexagonal em cor cinza. (b) e (c) Cálculos da dispersão de fônons e estrutura eletrônica de bandas, respectivamente. As esferas (ou bolas) nas cores cinza, branco, vermelho e azul representam os átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.



Fonte: elaboradas pelo autor.

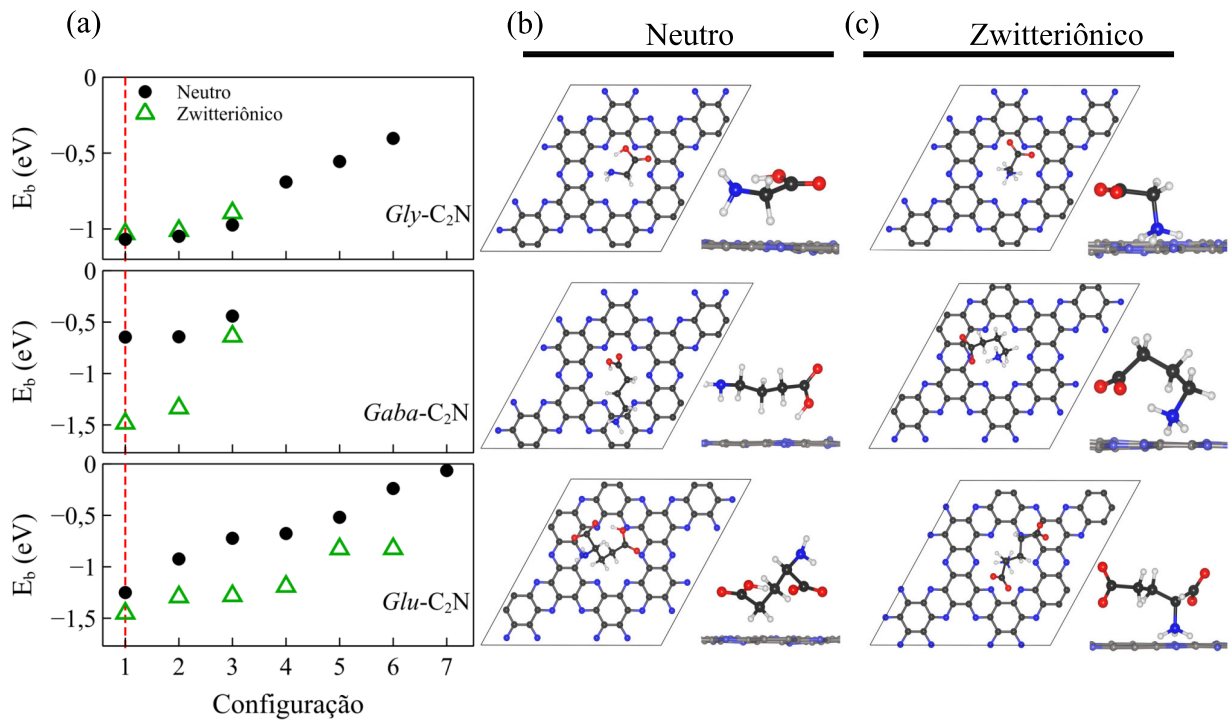
Em seguida, consideramos a super célula  $2 \times 2$  do  $C_2N$ - $h2D$  (como ilustrado na Figura 8 (a)), onde as moléculas NAAs discutidas acima serão adsorvidas. Para esta estrutura a constante de rede e os comprimentos de ligações foram completamente otimizados e os valores obtidos estão em boa concordância com trabalhos experimentais e teóricos [11, 114, 115]. A estrutura possui condições periódicas de contorno no plano ao longo dos eixos  $xy$ , além disso uma região de vácuo no eixo  $z$ . A célula primitiva indicada pela área em cinza contém 12 átomos de carbono e 6 átomos de nitrogênio com o parâmetro de rede de  $a = b = 8,35 \text{ \AA}$ , que está consistente com a distância medida experimentalmente entre os centros dos poros de  $8,24 \pm 0,96 \text{ \AA}$ . Este sistema 2D é caracterizado por poros que podem ser descritos por um círculo inscrito (delimitado pelos átomos de nitrogênio) com diâmetro de  $5,54 \text{ \AA}$ . Para auxiliar na compreensão e distinção dos átomos de cada estrutura, incluímos um expoente (vírgula) nos átomos da superfície, por exemplo,  $N'$ ,  $C'$  e  $C''$ . Ao longo da estrutura bidimensional, o comprimento da ligação  $-C'-N'$  é da ordem de  $1,34 \text{ \AA}$ , enquanto que o comprimento da ligação  $-C'=C''$  apresenta dois valores possíveis: a ligação localizada nas bordas dos poros de  $1,74 \text{ \AA}$  e as ligações compartilhadas entre os anéis de pirazina e benzeno que possui o comprimento de  $1,43 \text{ \AA}$ , as quais estão em boa concordância com outros resultados teóricos [114, 143]. Na Figura 8 (c), a dispersão de fônons exibe uma ausência de modos imaginários em qualquer vetor de onda em toda zona de Brillouin indicando que a estrutura de  $C_2N$ - $h2D$  é cineticamente estável. Além disso, os ramos ópticos apresentam um valor máximo de frequência em torno de  $46,42 \text{ THz}$ , bem semelhante à frequência máxima encontrada para uma nanofolha de grafeno pura, em torno de  $47,98 \text{ THz}$  [144]. Estes valores de frequência relativamente intensos indicam que as ligações químicas são fortes, proporcionando uma alta estabilidade da estrutura plana do  $C_2N$ , além de apontar, também, uma grande estabilidade termodinâmica.

O cálculo da estrutura eletrônica do  $C_2N$  isolado revela um comportamento semicondutor com um gap direto de  $1,74 \text{ eV}$  (Figura 8 (b)), cuja banda de valência máxima (do inglês: *Valence Band Maximum*-VBM) e banda de condução mínima (do inglês: *Conduction Band Minimum*-CBM) estão localizadas no ponto  $\Gamma$  na zona de Brillouin hexagonal, o valor encontrado é consistente com trabalhos teóricos ( $1,67 \text{ eV}$ ) e experimentais ( $1,96 \text{ eV}$ ) [11]. A propriedade eletrônica deste material pode ser avaliada a partir da distribuição espacial dos orbitais nas bandas VBM e CBM no ponto  $\Gamma$ , como pode ser observado no Apêndice 8. A função de onda referente à banda CBM exibe um estado  $\pi$  composto principalmente pelos orbitais  $p$  altamente localizados nos átomos de nitrogênio. Por sua vez, as funções de onda da banda VBM é derivada de estados  $\sigma$  em ambos os átomos de nitrogênio e carbono. Em particular, esta estrutura apresenta anéis de pirazina na vizinhança dos anéis de benzeno; conseqüentemente, existem estados eletrônicos  $\pi$  altamente localizados que aparecem totalmente isolados uns dos outros. Este arranjo de orbitais é diferente do comportamento eletrônico encontrado



para estrutura do grafeno, onde a forte hibridização  $sp^2$  no plano o torna quimicamente inerte. Além disso, trabalhos mostraram que essas hibridizações nos poros do  $C_2N$  podem ser cruciais para garantir sua biocompatibilidade e baixa toxicidade quando interagem com constituintes de ácidos desoxirribonucléico (DNA) [12, 145].

Figura 9 – (a) Energia de interação ( $E_b$ ) das moléculas *Gly*, *Gaba* e *Glu* adsorvidas na nanofolha de  $C_2N$  em ambas as conformações neutro (círculo preto) e zwitteriônico (triângulo verde) em função da configuração. As estruturas mais favoráveis estão denotadas pela linha pontilhada vermelha. (b) e (c) Representam os pontos de vista frontal e lateral da super célula de poros nitrogenado de grafeno  $C_2N-h2D$  ( $2 \times 2$ ) que foi otimizada ao longo das direções  $x$  e  $y$ , também usada para adsorção das moléculas de aminoácidos. Os átomos podem ser identificados pelo código de cor: cinza (carbono), azul (nitrogênio), vermelho (oxigênio), branco (hidrogênio).



Fonte: elaboradas pelo autor.

Para demonstrar que a superfície porosa do  $C_2N$  pode funcionar como um sensor eficiente na detecção de aminoácidos, várias orientações iniciais destas biomoléculas em conformações neutras e zwitteriônicas foram dispostas sobre a superfície de  $C_2N$  e completamente otimizadas para se obter os sistemas energeticamente favoráveis que naturalmente correspondem aos sistemas de mais baixa energia. Trabalhos anteriores apontaram que as orientações dos aminoácidos paralelas em relação à monocamada de grafeno são as mais favoráveis [146–148].

Aqui iniciamos com os grupos funcionais de cada biomolécula posicionados per-

pendicular e paralelo à superfície porosa. Os NAAs otimizados sobre a superfície não apresentaram modificações estruturais relevantes quando comparadas às geometrias isoladas. Na presença da superfície do  $C_2N$ , os comprimentos de ligações e ângulos diedros dos aminoácidos se mantiveram praticamente uniformes, indicando que suas propriedades químicas permanecem as mesmas, isso pode ser observado no Apêndice 8. As energias de ligação ( $E_b$ ) vs as conformações relaxadas dos NAAs/ $C_2N$  são apresentadas na Figura 9 (a). É importante notar que os valores mais baixos de  $E_b$  indicam as configurações mais estáveis. Como pode ser observado, os cálculos indicam uma pequena flutuação nos valores de  $E_b$  para diferentes sistemas, onde o valor máximo e mínimo correspondem a  $-0,0064$  eV para *Glu*- $C_2N$  (neutro) e  $-1,48$  eV para *Gaba*- $C_2N$  (zwitteriônico). Uma vez que a variação  $E_b$  entre os sistemas é muito pequena, apenas as estruturas NAAs- $C_2N$  mais estáveis de cada conformação (neutra e zwitteriônica) serão consideradas. Os valores de energia para estas estruturas estão indicados na Figura 9 (a) linha vermelha tracejada.

A força de interação combinada com a distância vertical (ao longo do eixo  $z$ ) existente entre a superfície e a molécula adsorvida pode determinar o mecanismo de interação. Nas figuras 9 (b) e (c) são apresentadas as estruturas neutras e zwitteriônicas dos NAAs em suas respectivas conformações energéticas mais estáveis sobre a superfície do  $C_2N$ . Para as conformações neutras podemos observar que os aminoácidos encontram-se estendidos quase paralelamente à superfície. Além disso, pode-se perceber, também, que os grupos funcionais ( $-COOH$  ou  $N_2N$ ) apresentam uma leve inclinação perpendicular à superfície e apontam em direção à borda do poro. Nestes casos, os valores de  $E_b$  apresentam a seguinte relação de estabilidade: *Glu*- > *Gly*- > *Gaba*- $C_2N$ , com os valores indicados em  $-1,25$ ,  $-1,06$  e  $-0,64$  eV, respectivamente. Por sua vez, todas as conformações zwitteriônicas de menor energia mostram o grupo amina ( $-NH_3$ ) quase perpendicular à superfície e localizado na região central do poro. Para estes sistemas, as intensidades de  $E_b$  seguem a seguinte ordem *Gaba*-  $\approx$  *Glu*- > *Gly*- $C_2N$ . Assim, as energias de interação nessas conformações apresentam valores próximos de  $-1,45$  eV, exceto para *Gly*- $C_2N$ , onde o valor de  $E_b$  é levemente superior e encontrado em  $-1,03$  eV.

Um critério essencial baseado na energia de interação para o estudo de biossensores, é o tempo de recuperação. Geralmente, o tempo de recuperação é obtido experimentalmente aquecendo o biossensor a altas temperaturas [149]. Neste sentido, a capacidade de reutilização desses dispositivos é bem definida verificando a quantidade de adsorções das estruturas moleculares sobre a superfície em que estão e a agitação térmica do sistema. Basicamente, mensura-se o tempo com base na detecção das moléculas através das interações construídas entre as moléculas e a superfície, de modo que depois, a interação é rompida. Por outro lado, é possível entender e estudar esse mecanismo teoricamente. Neste sentido, a energia de interação ( $E_b$ ) calculada é considerada e relacionada no cálculo do tempo de recuperação. Desta maneira,



podemos expressar o tempo de recuperação através da seguinte equação:

$$\tau = \nu^{-1} \exp\left(\frac{E_b}{\kappa_B T}\right), \quad (4.1)$$

sendo  $\kappa_B$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura,  $\nu^{-1}$  a frequência de quebra de vínculo (consideramos  $\nu^{-1} = 1$  THz) e  $E_b$  é a energia de interação entre a superfície de  $C_2N$  e os NAAs em fase gás. Encontramos mudanças significativas no tempo de recuperação da monocamada de  $C_2N$  que dependem do estado químico e dos NAAs adsorvidos. Essas diferenças podem ser vistas entre as formas neutras a temperatura ambiente (300 K), contudo elas são também evidentes a temperatura de 500 K. Estes dados podem ser observados na Tabela 3 do Apêndice B. No entanto, é importante notar que o tempo de recuperação para as moléculas *Gaba* e *Glu* no estado zwitteriônico são bastante semelhantes, indicando que a monocamada de  $C_2N$  é menos capaz de diferenciar essas duas moléculas como sensor.

## 4.2 Propriedades eletrônicas

Compreender os processos físicos que mediam a interação entre esses sistemas é de extrema importância. Uma vez que grandes modificações estruturais e energéticas podem provocar mudanças definitivas nas propriedades físicas dos sistemas. Para investigar detalhadamente as interações presentes em cada um dos sistemas, utilizamos o método de Bader para a análise de cargas elétricas ( $\Delta Z$ ) [150]. Com este método, conseguimos estimar as distâncias entre as moléculas e a superfície de  $C_2N$ . Para os aminoácidos neurotransmissores estudados, estamos interessados em mapear as distâncias mais próximas entre os NAAs e a superfície de  $C_2N$ . Como pode ser visto na Tabela 1, as distâncias intermoleculares  $d_{NAAs-C_2N}$  estão compreendidas no intervalo de 1,80 a 3,17 Å, onde é possível apontar múltiplas interações não covalentes (NH, CH, OH, C, O  $\cdots$  N'/C' ou C''). Em particular, os cálculos realizados apontam que as menores distâncias encontradas na configuração neutra referem-se aos sistemas *Gly* e *Gaba*, com valores de 1,93 Å (NH<sub>2</sub> $\cdots$ N') e 2,14 Å (OH $\cdots$ N'), respectivamente. Para estes casos, os grupos funcionais amina e carboxílico formam ligações de hidrogênio (ou pontes de hidrogênio) com os átomos de nitrogênio que circundam as bordas do poro na superfície. Enquanto isso, para o aminoácido *Glu* neutro, a interação com a superfície ocorre tanto pelo grupo carboxílico (com distância aproximada de 2,17 Å) e também pela cadeia lateral do aminoácido de aproximadamente 2,24 Å (a descrição detalhada desta interação está apresentada no Anexo 8). Os resultados obtidos para as formas zwitteriônicas mostram que para os sistemas *Gly*- e *Glu*- $C_2N$  as interações ocorrem através dos grupos amina que encontram-se quase ortogonal à superfície e localizada no centro do poro (NH<sub>3</sub> $\cdots$ N), com distâncias de  $\approx 1,80$  Å. Para o caso do *Gaba*- $C_2N$ , foi encontrado um ligeiro desvio do grupo amina com relação ao centro poro do  $C_2N$ . Este

desvio foi associado à presença de uma ponte de hidrogênio intramolecular ( $\text{NH}_3 \cdots \text{O1} \approx 1.63$ ) presente na conformação molecular relaxada do *Gaba*. Neste caso, a distância da interação  $\text{NH}_3 \cdots \text{N}'$  é de aproximadamente 2,01 Å (a descrição detalhada da interação para este caso também está apresentada no Anexo 8).

Tabela 1: Distâncias intermoleculares ( $d_{\text{NAAs}-\text{C}_2\text{N}}$  (Å)) e valores de trocas de cargas ( $\Delta Z$  ( $e$ )) dos sistemas interagentes (NAAs- $\text{C}_2\text{N}$ ) nas conformações neutra e zwitteriônica, respectivamente.

Sistema		Neutro		Zwitteriônico	
NAAs- $\text{C}_2\text{N}$	Rótulo	$d_{\text{NAAs}-\text{C}_2\text{N}}$	$\Delta Z$	$d_{\text{NAAs}-\text{C}_2\text{N}}$	$\Delta Z$
<i>Gly</i>	$\text{NH}_2 \cdots \text{N}'$	1,93	Doador		Aceitador
	$\text{NH}_3 \cdots \text{N}'$		0,019	1,80	-0,108
	$\text{C2H} \cdots \text{N}'$	3,05			
	$\text{O1H} \cdots \text{C}''$	3,29			
	$\text{O1} \cdots \text{C}'$	3,17		2,72	
	$\text{O2} \cdots \text{C}''$	2,83		2,70	
<i>Gaba</i>	$\text{NH}_3 \cdots \text{N}'$		Aceitador	2,01	Aceitador
	$\text{C2H} \cdots \text{N}'$	2,72	-0,004		-0,088
	$\text{C3H} \cdots \text{C}'$			2,67	
	$\text{C4H} \cdots \text{C}''$	2,91			
	$\text{NH}_3 \cdots \text{O1}$			1,63	
	$\text{O1H} \cdots \text{N}'$	2,14			
<i>Glu</i>	$\text{O2} \cdots \text{C}''$			2,61	
	$\text{NH}_3 \cdots \text{N}'$		Doador	1,80	Doador
	$\text{C2H} \cdots \text{N}'$		0,037	3,15	0,032
	$\text{C3H} \cdots \text{N}'$	3,17			
	$\text{C4H} \cdots \text{C}'$	2,24		2,58	
	$\text{O1} \cdots \text{N}'$	3,16		2,91	
	$\text{O2} \cdots \text{N}'$	2,78			
	$\text{O3} \cdots \text{C}'$	2,17			
$\text{O4} \cdots \text{N}'$	2,25				

Os sistemas estudados apresentam as interações relativamente fortes quando comparados com aquelas encontradas para os NAAs adsorvidos em monocamadas à base de carbono [151-153]. Estudos de trabalhos experimentais apontam que a presença de elementos dopantes de nitrogênio, nanoporos (orifícios simétricos) periódicos e defeitos estruturais isolados (vacâncias) em superfícies de carbono podem aumentar as forças de ligação entre molécula/superfície, o que pode auxiliar na formação das ligações químicas entre os aminoácidos e essas superfícies de carbono [154-156]. Por exemplo, foi demonstrado que a interação entre o aminoácido *Gly* e uma nanofolha de grafeno defeituosa exibe uma energia de interação em torno de -1,35 eV, além disso, a presença de um poro nessa mesma estrutura produz ligação química inesperada com uma distância em torno de 1,51 Å [157,158]. Com base nestes resultados, pode-se afirmar que as energias de interação encontradas são relativamente fortes para

estas estruturas, isso ocorre devido às vacâncias presentes na folha de grafeno. Para os sistemas NAAs-C<sub>2</sub>N, a combinação de nanoporos compostos de anéis de pirazina permite a presença de energias de interação relativamente baixas com distâncias de interação verticais mais curtas. Estes dois fatores combinados indicam que as interações NAAs-C<sub>2</sub>N são mediadas por um processo de adsorção física forte.

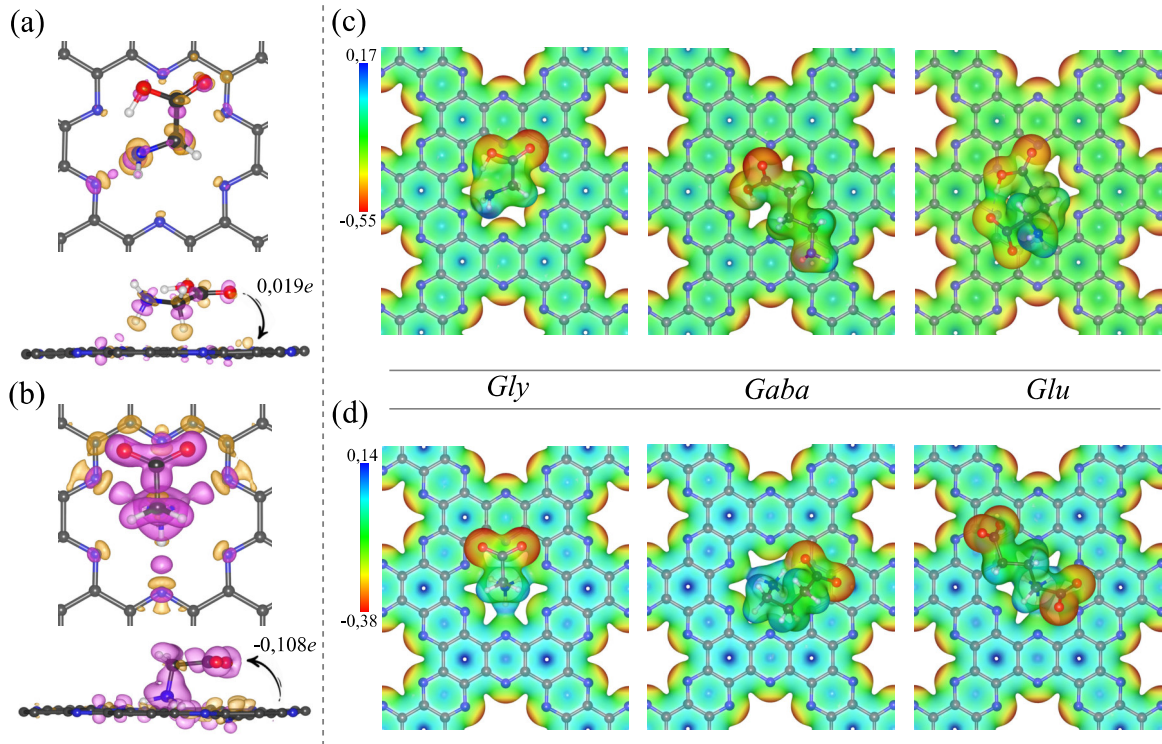
As interações moleculares são mediadas, também, pela transferência eletrônica de carga. Conhecer o papel doador ou aceitador de elétrons de cada estrutura é fundamental para avaliar o impacto de sua interação sob a superfície. Além disso, para aplicações tecnológicas avaliar a distribuição eletrônica é o primeiro passo para aplicação em dispositivos. Para compreender melhor a atuação das interações não covalentes entre os NAAs e a monocamada de C<sub>2</sub>N, calculamos a diferença de carga eletrônica ( $\Delta Z$ ) com base no método de Bader de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta Z = Z_{NAAs-C_2N}(r) - (Z_{NAAs}(r) + Z_{C_2N}(r)), \quad (4.2)$$

onde,  $Z_{NAAs-C_2N}(r)$  representa a carga eletrônica total de cada sistema,  $Z_{NAAs}(r)$  e  $Z_{C_2N}(r)$  representam as cargas totais das moléculas isoladas e a carga total não interagente da superfície de C<sub>2</sub>N, respectivamente. Deste modo, o sinal da carga  $\Delta Z$  indica explicitamente a direção da transferência de carga, além de determinar quando os NAAs atuam como sistemas doadores ou aceitadores de elétrons, como pode ser observado na Tabela 1. Os resultados revelam que ao mudar da conformação neutra para zwitteriônica, a molécula *Gly* muda seu estado de doadora ( $1,9 \times 10^{-2}e$ ) para aceitadora ( $-1,0 \times 10^{-1}e$ ) de elétrons. Neste caso, quando a molécula se torna aceitadora, a superfície do C<sub>2</sub>N perde elétrons reduzindo assim sua resistividade. Este efeito provavelmente provoca um aumento na condutância (ou aumento da corrente eletrônica) da superfície [159]. Da mesma forma, quando a molécula *Gly* ganha elétrons, a quantidade de portadores de carga na superfície do C<sub>2</sub>N é drasticamente reduzida. Curiosamente, quando as moléculas *Glu* e *Gaba* são fisicamente adsorvidas (nas formas neutras ou zwitteriônica), a superfície do C<sub>2</sub>N pode atuar como um exclusivo doador e aceitador de elétrons, respectivamente.

A redistribuição de carga pode aumentar ou reduzir a resistividade eletrônica na superfície do C<sub>2</sub>N, isso se mostra um excelente recurso para aplicação como sensor. Para compreender melhor o papel da transferência de carga, a isosuperfície associada à diferença de densidade de carga para o sistema *Gly*-C<sub>2</sub>N em conformações neutras e zwitteriônicas são mostradas nas Figuras 10 (a) e (b), respectivamente. Devido ao comportamento semelhante de transferência de carga, as isosuperfícies das conformações *Glu* e *Gaba* são apresentadas no Apêndice 8. As cores roxo e laranja representam as regiões com acúmulo e perda (ou depleção) de densidade de carga, respectivamente. Na configuração neutra pode ser observado uma pequena redistribuição intramolecular de carga ocorrida no processo de adsorção física. Existe uma den-

Figura 10 – (a) e (b) é representado a diferença de densidade de carga ( $\Delta\rho(r)$ ) (distribuição de Bader) para o sistema *Gly*- $C_2N$  nas conformações de estados neutro e zwitteriônico, respectivamente. As cores roxo e laranja retratam o acúmulo e a diminuição de carga, nesta ordem. As isosuperfícies têm densidade de  $0,003 e\text{\AA}^{-3}$ . As superfícies de potencial eletrostático (do inglês *electrostatic potencial* (ESP)) para as conformações neutro (c) e zwitteriônico (d) das moléculas *Gly*, *Gaba* e *Glu* adsorvidas na nanofolha de  $C_2N$ . Regiões de EPS negativo (positivo) estão representadas na cor vermelho (azul) em  $e\text{\AA}^{-3}$ .



Fonte: elaborados pelo autor.

sidade de elétrons localizadas principalmente na molécula *Gly* e nos átomos de nitrogênio (N') ao longo da borda do poro (visão superior das Figuras 10 (a) e (b)). Pode-se observar, também, poucas quantidades de carga na interface entre a molécula e a superfície do  $C_2N$  (visão lateral das Figuras 10 (a) e (b)). Para o sistema zwitteriônico, a maior parte da distribuição de carga está concentrada na molécula *Gly*. O grupo amina posicionado na região central do poro proporciona linhas radiais de carga que interconectam seus átomos de hidrogênio aos átomos N' que estão localizados nas bordas do poro (visão superior e lateral das Figuras 10 (a) e (b)). Para este sistema, a análise da diferença de densidade de carga revela que há uma larga diminuição de densidade eletrônica associada não somente aos átomos N' contidos na borda do poro, mas também com os átomos de carbono vizinhos (C' e C'') que estão exatamente a baixo do grupo carboxílico. Assim, estes resultados sugerem que a transferência de carga gera um momento de dipolo na interface NAAs- $C_2N$  devido aos efeitos de polarização gerados pela perda e ganho de carga. Além disso, esta transferência intramolecular de carga dá origem a interações eletrostáticas atrativas. É importante notar que os anéis de pirazina da monocamada de  $C_2N$

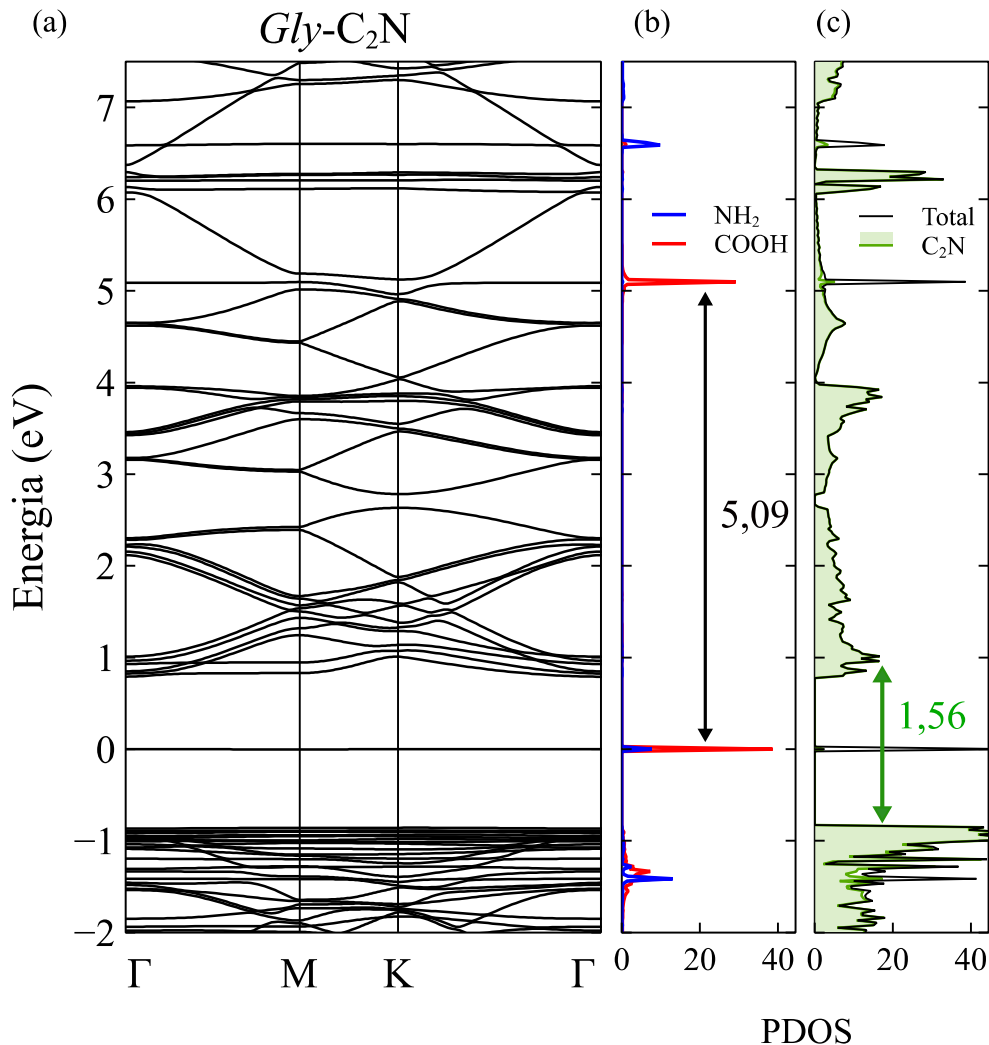
podem desempenhar um papel importante, melhorando as interações comumente observadas entre NAAs e estruturas à base de carbono puras ou modificadas.

Os resultados mostram que as interações não covalentes e eletrostáticas governam esses sistemas. Entretanto, para apontar o  $C_2N$  como um bom bio sensor, é necessário assegurar também que esta transferência de carga não modifica as propriedades eletrônicas e estruturais dos NAAs e da monocamada de  $C_2N$ . Para este propósito, consideramos inicialmente o potencial eletrostático de todos os sistemas, como pode ser observado nas Figuras 10 (c) e (d). A variação na população dos elétrons de valência é indicada pela barra formada por um gradiente de cores vermelho, verde e azul. As regiões no vermelho e azul contém maior concentração de carga negativa e positiva, respectivamente. Na superfície do  $C_2N$ , como discutido anteriormente, o par de elétrons não compartilhados nos nitrogênios que circundam o poro (região rica de elétrons) apresentam comportamento particular que depende exclusivamente da conformação de cada molécula. Para a conformação neutra, as moléculas *Gly* e *Glu* possuem o grupo amina (região molecular atrativa) apontando para a superfície, permitindo uma rápida redução de potencial de ionização [160]. Entretanto, essa interação não afeta fortemente os átomos de carbono na superfície, que apresentam uma carga eletrostática negativa relativamente pequena (região de cor amarela). Para os estados zwitteriônicos, a disposição quase ortogonal dos grupos amina em relação à região central do poro, afeta consideravelmente a superfície do  $C_2N$ . Como pode ser observado na Figura 10 (d), as áreas no entorno dos anéis de pirazina possuem um potencial eletrostático mais baixo (as regiões de cor verde representam a carga eletrostática fraca comparativamente). Por outro lado, o potencial eletrostático nos anéis de carbono revela que esta região apresenta uma alta redução de carga. Em todos os casos, o potencial eletrostático é relativamente uniforme na região do  $C_2N$  que não interage diretamente com as moléculas de NAAs, devido a ausência de perturbações da distribuição de carga original da superfície. Além disso, a sobreposição das nuvens eletrônicas de EPS certifica o processo de adsorção física.

O comportamento eletrônico interagente dos sistemas NAAs/ $C_2N$ -*h*2D é certamente revelante para entender até que ponto os sistemas modificam suas propriedades eletrônicas. Para compreender melhor a estrutura eletrônica dessas configurações interagentes, é necessário uma investigação detalhada sobre as características eletrônicas de todos os sistemas. A estrutura de bandas eletrônica ao longo dos pontos de alta simetria ( $\Gamma$ -M-K- $\Gamma$ ) contidos na zona de Brillouin hexagonal, a densidade total e parcial de estados eletrônicos (do inglês *Density of States* (DOS)) para os sistemas *Gly*-, *Gaba*- e *Glu*- $C_2N$  nas conformações neutras, estão ilustrados nas Figuras 11, 12 e 13, respectivamente. Para o estudo e compreensão, também, dos sistemas *Gly*-, *Gaba*- e *Glu*- $C_2N$  em conformações zwitteriônicas, apresentamos suas informações de estrutura eletrônica sequencialmente nas Figuras 14, 15 e 16. Para compreender melhor a influência das moléculas NAAs na estrutura eletrônica da monocamada de  $C_2N$ , o primeiro nível



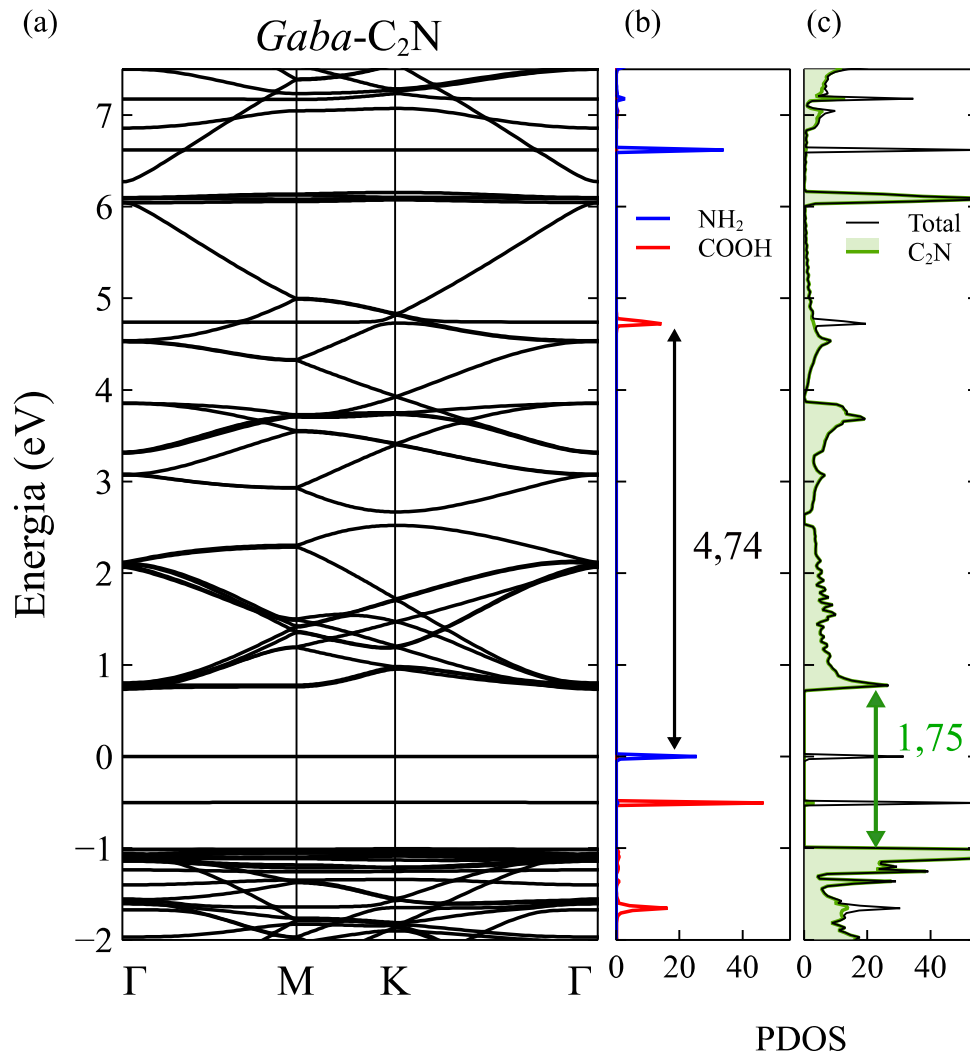
Figura 11 – Estrutura de bandas eletrônica (a) e densidade projetada de estados (PDOS) dos grupos funcionais (b) junto com a densidade projetada total do complexo *Gly-C<sub>2</sub>N* e do *C<sub>2</sub>N* (c) para a configuração neutra. O primeiro nível de energia ocupado é definido como zero.



Fonte: elaborados pelo autor.

de energia ocupado é definido como zero. Normalmente, não existem fortes hibridizações de estados eletrônicos em interações eletrostáticas ou não covalentes. Desta forma, as moléculas NAAs modificam o aspecto eletrônico inicial do  $\text{C}_2\text{N}$  inserindo níveis energéticos não dispersivos no espectro da estrutura de bandas. Além disso, os níveis de energia da superfície estão bem separados e ainda mantêm as características de semicondutor do sistema cristalino  $\text{C}_2\text{N}$ . É importante notar que os níveis *flat* são encontrados em pontos distintos de energia. Por exemplo, nas Figuras 11, 12 e 13 (a), observa-se bandas *flat* isoladas em torno de zero, que são relacionadas à assinatura de cada molécula. Esses estados podem ser confirmados pela densidade projetada de estados (PDOS). A Figura 11 (b) (painel direito) mostra que duas bandas *flat* em 0,0 eV e 5,09 eV são principalmente contribuições do grupo carboxílico na molécula *Gly*. Esta

Figura 12 – Estrutura de bandas eletrônica (a) e densidade projetada de estados (PDOS) dos grupos funcionais (b) junto com a densidade projetada total do complexo *Gaba-C<sub>2</sub>N* e do *C<sub>2</sub>N* (c) para a configuração neutra. O primeiro nível de energia ocupado é definido como zero.

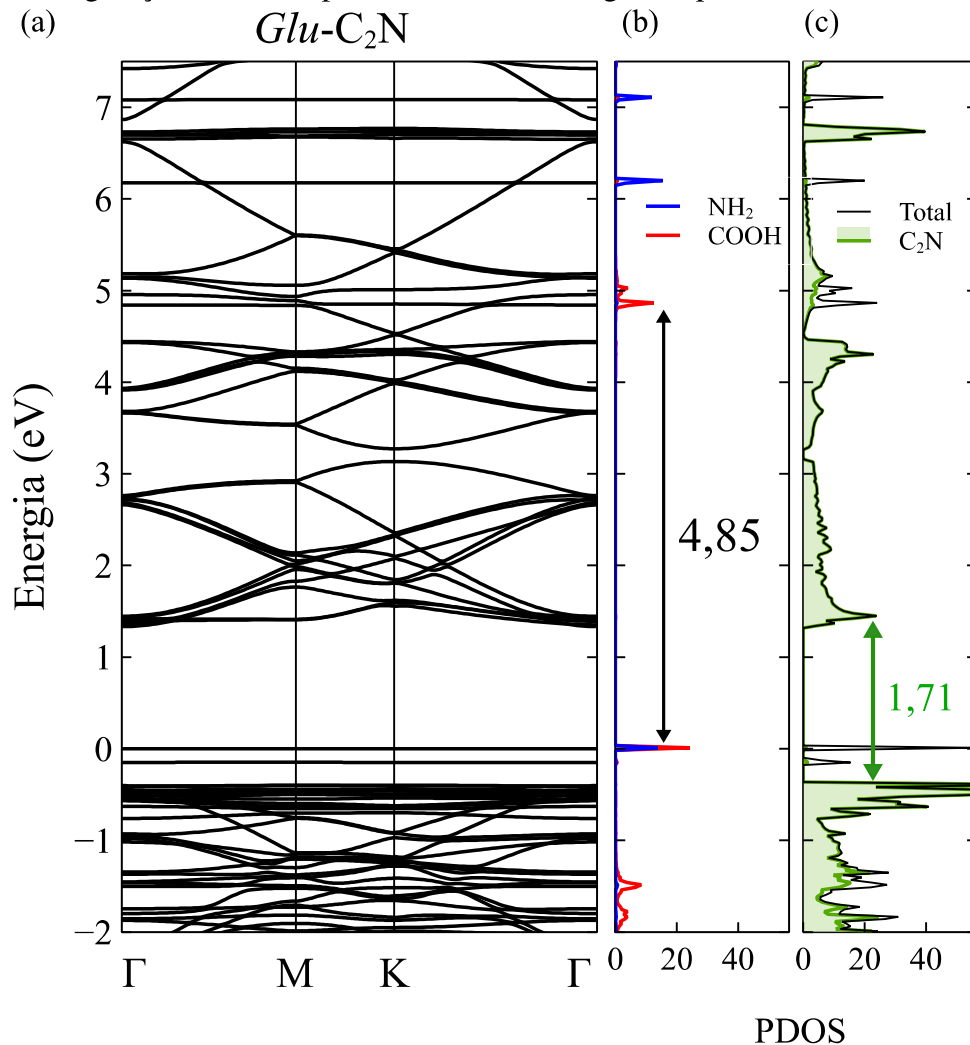


Fonte: elaborados pelo autor.

diferença de energia (pico a pico indicada pela seta preta) é semelhante ao gap HOMO-LUMO discutido para a molécula isolada (5,04 eV). Além disso, a posição HOMO-LUMO segue a ordem energética do potencial de ionização e da afinidade eletrônica para a molécula isolada. É importante evidenciar que o estado LUMO possui tanto contribuição da molécula quanto uma pequena contribuição de superfície. Para este nível de energia, a interação de adsorção física produz uma hibridização entre os estados dispersivos ( $\text{C}_2\text{N}$ ) e flat (*Gly*), resultando em banda flat com baixa dispersão em torno do ponto K. De acordo com a PDOS calculada na Figura 11 (b) (no painel direito indicada pela seta verde), a superfície mostra uma redução do gap de 1,56 eV que é menor do que a nanofolha de  $\text{C}_2\text{N}$  pura, 1,74 eV. Além disso, as bandas mostram uma pequena mudança para energias positivas e uma quebra de degenerescência nos níveis de



Figura 13 – Estrutura de bandas eletrônica (a) e densidade projetada de estados (PDOS) dos grupos funcionais (b) junto com a densidade projetada total do complexo *Glu-C<sub>2</sub>N* e do *C<sub>2</sub>N* (c) para a configuração neutra. O primeiro nível de energia ocupado é definido como zero.

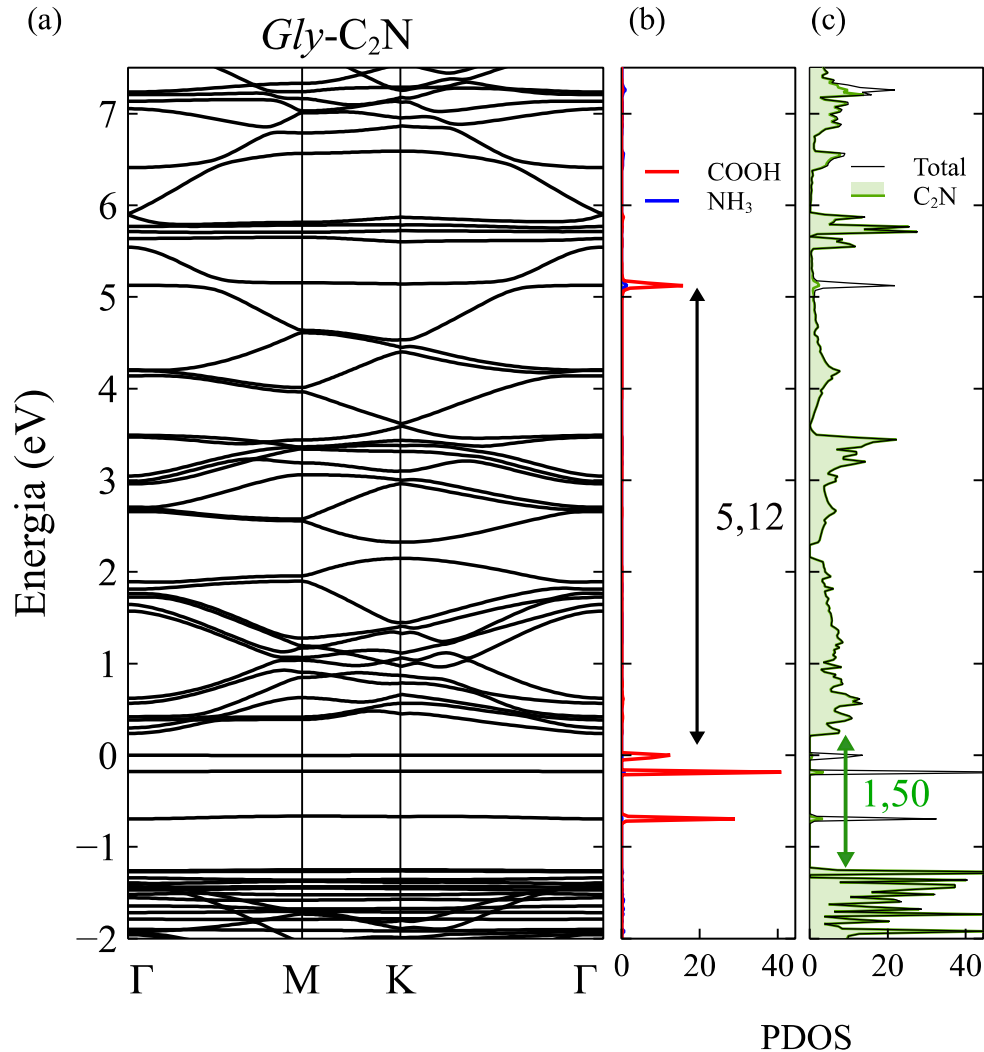


Fonte: elaborados pelo autor.

energia em torno de 10 eV. Este desvio de energia confirma a doação de portadores de carga da molécula *Gly* para a superfície, este resultado está em excelente concordância com a diferença de densidade de carga vista anteriormente na Figura 10 (a).

Como podemos ver nas Figuras 12 e 13 (a), os níveis de energia do *C<sub>2</sub>N* mudam ligeiramente para baixas e altas energias quando as moléculas *Gaba* e *Glu* interagem com a superfície, respectivamente. O espaçamento nas bandas é devido ao comportamento doador e aceitador de cada molécula. Nesses casos, as moléculas interagindo com o *C<sub>2</sub>N* apresentam gap eletrônico calculado em torno de 1,75 eV, que é bastante similar à nanofolha de *C<sub>2</sub>N* isolada (veja as Figuras 12 e 13 (c) painéis localizados mais à direita). As moléculas *Gaba* e *Glu* induzem ao aparecimento de duas bandas *flat* ocupadas, isoladas do *C<sub>2</sub>N*. O orbital de fronteira ocupado (HOMO) localizado no ponto 0,0 eV para o *Gaba* apresenta uma contribuição

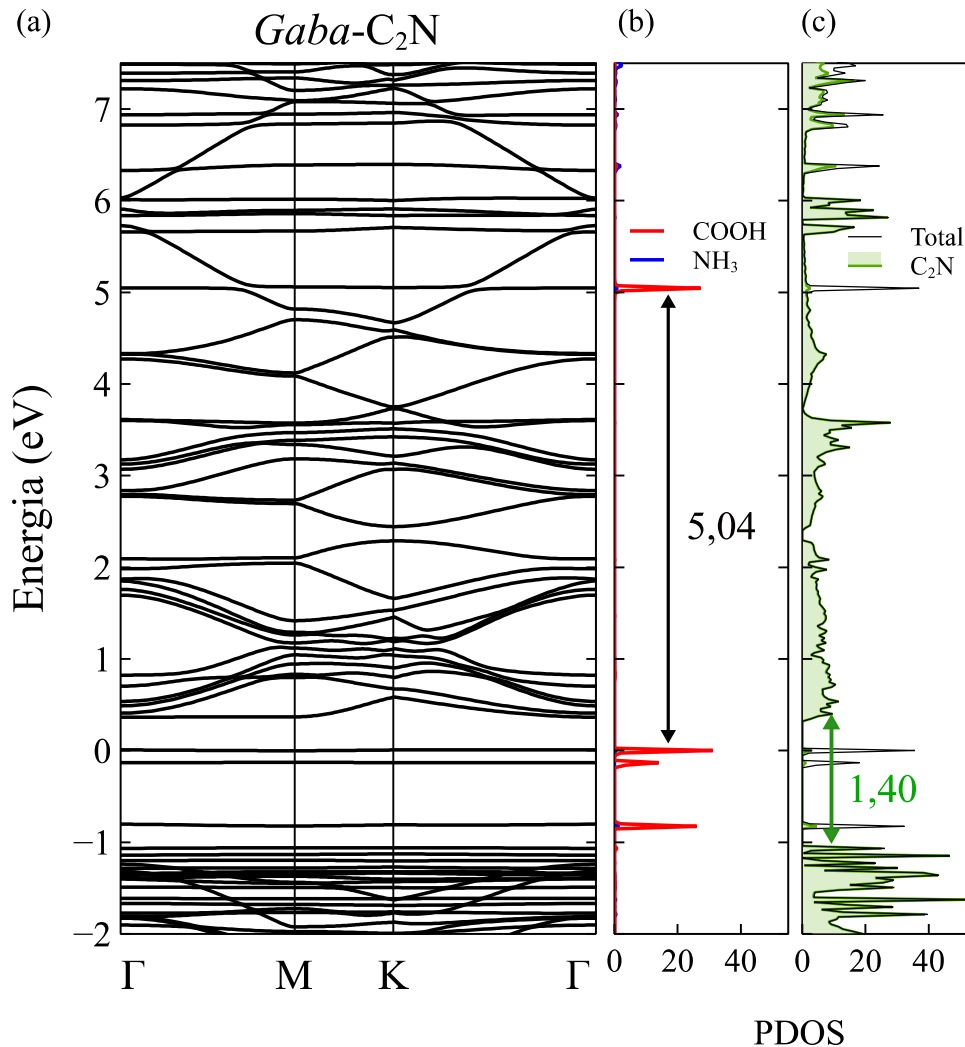
Figura 14 – Estrutura de bandas eletrônica (a) e densidade projetada de estados (PDOS) dos grupos funcionais (b) junto com a densidade projetada total do complexo *Gly-C<sub>2</sub>N* e do *C<sub>2</sub>N* (c) para a configuração zwitteriônica. O primeiro nível de energia ocupado é definido como zero.



Fonte: elaborados pelo autor.

exclusiva do grupo amina, enquanto que para o *Glu* existe uma combinação de estados proveniente de ambos os grupos funcionais. Para esses casos, o nível HOMO se afasta das energias de ionização encontradas para as moléculas *Gaba* e *Glu* isoladas. Como mostrado nas Figuras 12 e 13 (b) (painéis da direita), as bandas *flat* HOMO-1 que aparecem em -0,5 eV e -0,1 eV são contribuições do grupo carboxílico e da cadeia lateral, respectivamente. Como no caso anterior para o nível de energia LUMO, as bandas quase *flat* em 4,74 eV (*Gaba*) e 4,85 eV (*Glu*) apresentam uma fraca hibridização entre as moléculas e a superfície indicando que esse efeito interagente se origina dos estados localizados principalmente nos grupos carboxila. A interação dessas moléculas com a superfície do *C<sub>2</sub>N* produz um ligeiro aumento no *gap* eletrônico HOMO-LUMO das moléculas. Curiosamente, todas as configurações neutras

Figura 15 – Estrutura de bandas eletrônica (a) e densidade projetada de estados (PDOS) dos grupos funcionais (b) junto com a densidade projetada total do complexo *Gaba*-C<sub>2</sub>N e do C<sub>2</sub>N (c) para a configuração zwitteriônica. O primeiro nível de energia ocupado é definido como zero.

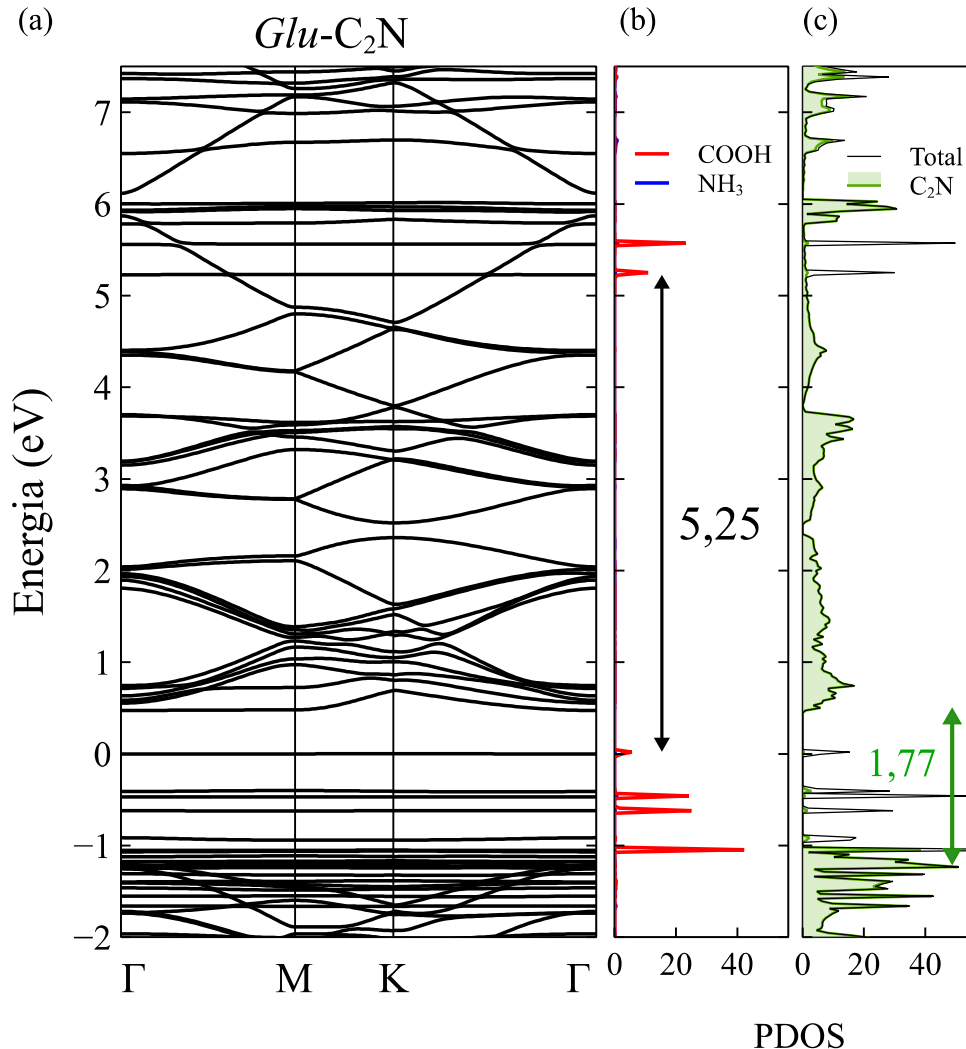


Fonte: elaborados pelo autor.

tem mostrado que as bandas *flat* LUMO+1 são caracterizadas apenas por estados de NH<sub>2</sub> que surgem na faixa de energia entre 6,0 e 7,0 eV.

Como podemos observar, as Figuras 14, 15 e 16 (a) apresentam a estrutura eletrônica de bandas para as configurações zwitteriônicas *Gly*-, *Gaba*- e *Glu*-C<sub>2</sub>N, respectivamente. Fazendo uma breve comparação entre todas as estruturas de bandas dos sistemas neutro e zwitteriônico, podemos perceber que as moléculas zwitteriônicas mostram mudanças significativas nas propriedades eletrônicas da superfície. Um dado que tem se mostrando comum e frequente nestes resultados é fato de que todas as contribuições de estados e níveis energéticos dos NAAs são principalmente do grupo carboxílico (veja as Figuras 14, 15 e 16 (b) (painéis da direita)). A forte interação surgida nestas configurações faz notar que após a adsorção física o *gap* eletrônico

Figura 16 – Estrutura de bandas eletrônica (a) e densidade projetada de estados (PDOS) dos grupos funcionais (b) junto com a densidade projetada total do complexo *Glu-C<sub>2</sub>N* e do *C<sub>2</sub>N* (c) para a configuração zwitteriônica. O primeiro nível de energia ocupado é definido como zero.



Fonte: elaborados pelo autor.

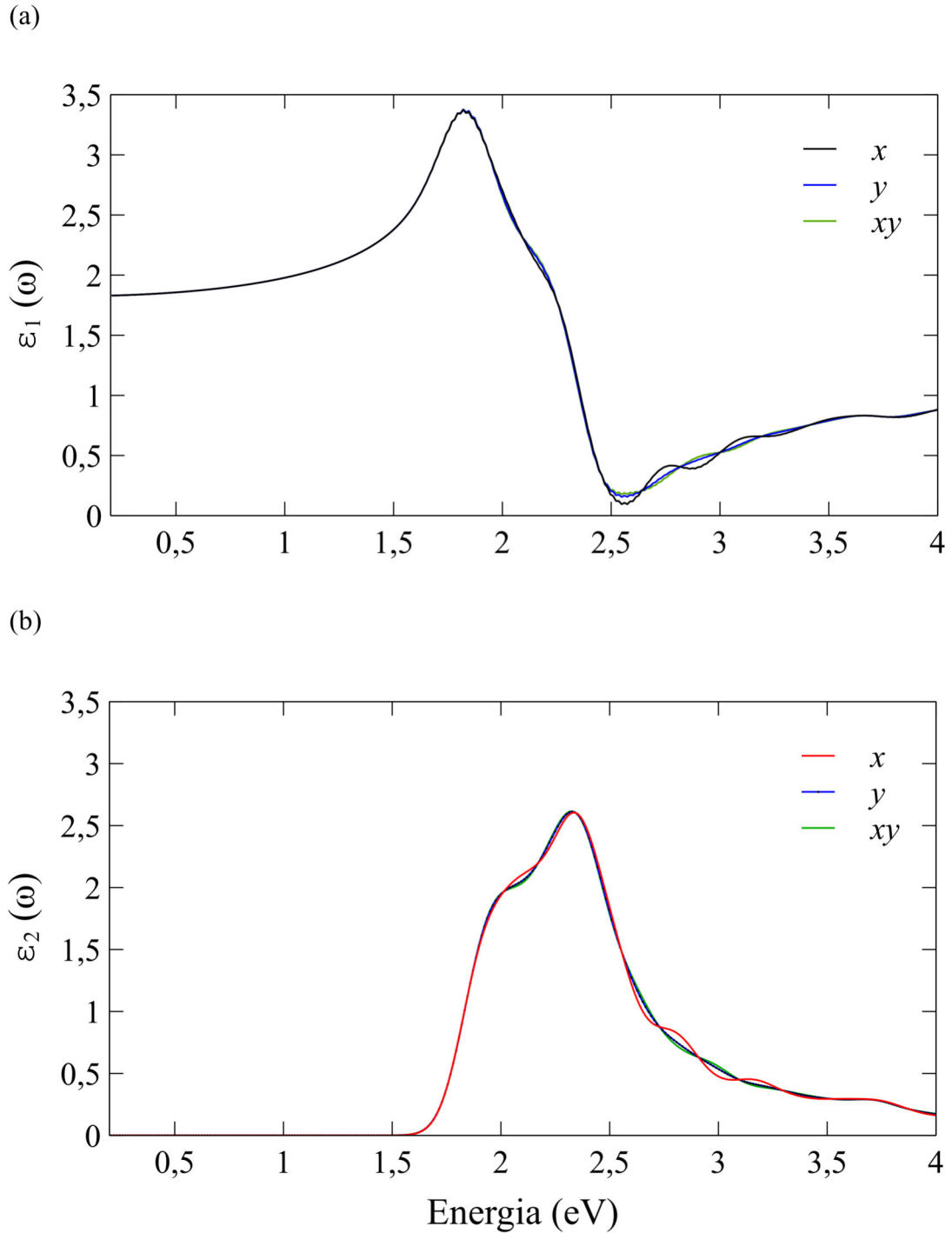
da superfície diminui na presença das moléculas *Gly* (1,50 eV) e *Gaba* (1,40 eV), enquanto que um aumento no *gap* para cerca de 1,77 eV é observado na adsorção da molécula *Glu*. As características mais notáveis para esses sistemas são a presença de pelo menos três bandas *flat* ocupadas dentro do *gap* eletrônico do *C<sub>2</sub>N* isolado. Por outro lado, as moléculas zwitteriônicas adsorvidas demonstram aspectos de preservação eletrônica, seus *gaps* eletrônicos HOMO-LUMO são 5,12, 5,04 e 5,25 eV (observar as Figuras 14, 15 e 16 (b)) para as moléculas *Gly*, *Gaba* e *Gaba*, respectivamente, são bastante semelhantes aos casos dos *gaps* das moléculas isoladas. Em regiões maiores de energia da estrutura de bandas, no entorno de 5 eV, podemos observar que os níveis LUMO das moléculas *Gly* e *Gaba* exibem uma maior hibridização para essas configurações zwitteriônicas, onde que uma larga dispersão aparece em torno dos pontos M-

e K- (ver as Figuras 14, 15 (a)). Enquanto que para a molécula *Glu*, o estado LUMO é uma banda completamente *flat*. Esta dispersão presente nos estados moleculares não ocupados está diretamente relacionada com a quantidade de carga transferida entre as moléculas e a superfície.

### 4.3 Propriedades ópticas

Dados estruturais e eletrônicos mostraram bons indicativos das interações entre os NAAs e a superfície de C<sub>2</sub>N. As interações eletrostáticas nos sistemas NAAs/C<sub>2</sub>N-*h*2D, em geral, preservam as propriedades físico-químicas dos NAAs. Por outro lado, percebemos que estas interações eletrostáticas mediam novos estados eletrônicos na superfície de C<sub>2</sub>N através do aspecto doador e aceitador da molécula *Gly* em conformação neutra e zwitteriônica, respectivamente. Assim como, também, para o aspecto doador das moléculas *Gaba* e *Glu* (nos estados químicos neutro e zwitteriônico). Portanto, fortes mudanças estão presentes na estrutura eletrônica do C<sub>2</sub>N-*h*2D devido ao intenso caráter de adsorção física para os NAAs. A quebra de simetria eletrônica do C<sub>2</sub>N-*h*2D é revelada pela inserção de níveis de energia *flat* provenientes de estados HOMO e LUMO dos NAAs, principalmente em regiões próximas às bandas VBM e CBM. Desta forma, tendo conhecimento da nova configuração energética espectral dos sistemas C<sub>2</sub>N-*h*2D, consideramos, neste ponto, estudar os comportamentos e as características ópticas dos sistemas complexados NAAs/C<sub>2</sub>N-*h*2D com base na interação fotônica em diferentes direções de polarização. Inicialmente, estudamos a interação da monocamada de C<sub>2</sub>N-*h*2D com fótons incidentes e polarizadas ao longo das direções dos eixos *x*, *y*, *xy* (paralelamente à superfície de C<sub>2</sub>N-*h*2D e *z* (perpendicular à superfície de C<sub>2</sub>N-*h*2D)). O cristal bidimensional C<sub>2</sub>N-*h*2D apresenta comportamento óptico anisotrópico. Por outro lado, quando se observa a interação deste semiconductor com fótons polarizados em circunstâncias específicas, pode-se notar uma resposta linear, isto é, o cristal bidimensional C<sub>2</sub>N-*h*2D mostra a característica de isotropia óptica bem definida, quando observamos as respostas ópticas ao longo dos eixos *x*, *y* e *xy*. Este caráter óptico do C<sub>2</sub>N-*h*2D está apresentado nas Figuras [17] (a) e (b). Para o estudo e discussão dos cálculos de resposta óptica dos sistemas NAAs/C<sub>2</sub>N-*h*2D apresentados aqui, o vetor campo elétrico (*E*) está perpendicular ao eixo *c* (direção assimétrica ou região de vácuo), isto é, os fótons se encontram polarizados paralelamente à superfície de C<sub>2</sub>N-*h*2D. Dado este comportamento, buscamos investigar aspectos ópticos dos sistemas interagentes com luz polarizada ao longo da direção *x*. As Figuras [18] (a) e (b) apresentam o espectro de absorção para os sistemas C<sub>2</sub>N, *Gly*-, *Gaba*- e *Glu*-C<sub>2</sub>N nas configurações neutra e zwitteriônica, respectivamente. A Figura [18] (a) apresenta todo o espectro de absorção da superfície de C<sub>2</sub>N isolada (em linha preta tracejada). A absorção é predominante na faixa do espectro de luz visível com pico largo no entorno de 2,44 eV sendo indicado pelo valor máximo de  $\alpha \approx 2,3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Este resultado se mostra em excelente concordância com trabalhos teóricos anteriores [161], [162]. O

Figura 17 – Dispersão dielétrica ( $\epsilon(\omega)$ ) representada pelas partes real  $\epsilon(\omega)_1$  (a) e imaginária  $\epsilon(\omega)_2$  (b) ao longo das direções  $x$ ,  $y$  e  $xy$  de polarização para fótons incidentes na monocamada de  $C_2N-h2D$ .



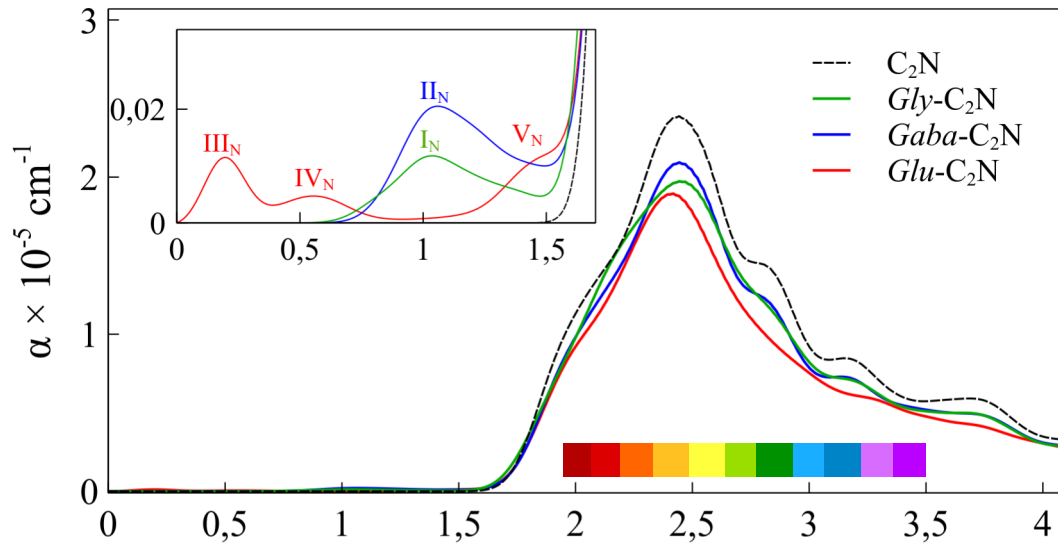
Fonte: elaborados pelo autor.

pico de absorção óptica do  $C_2N$  está associado com as transições interbandas no entorno do *gap* eletrônico, o que significa que a transição corre dos estados  $\sigma$  de ambos os átomos N e C (ban-

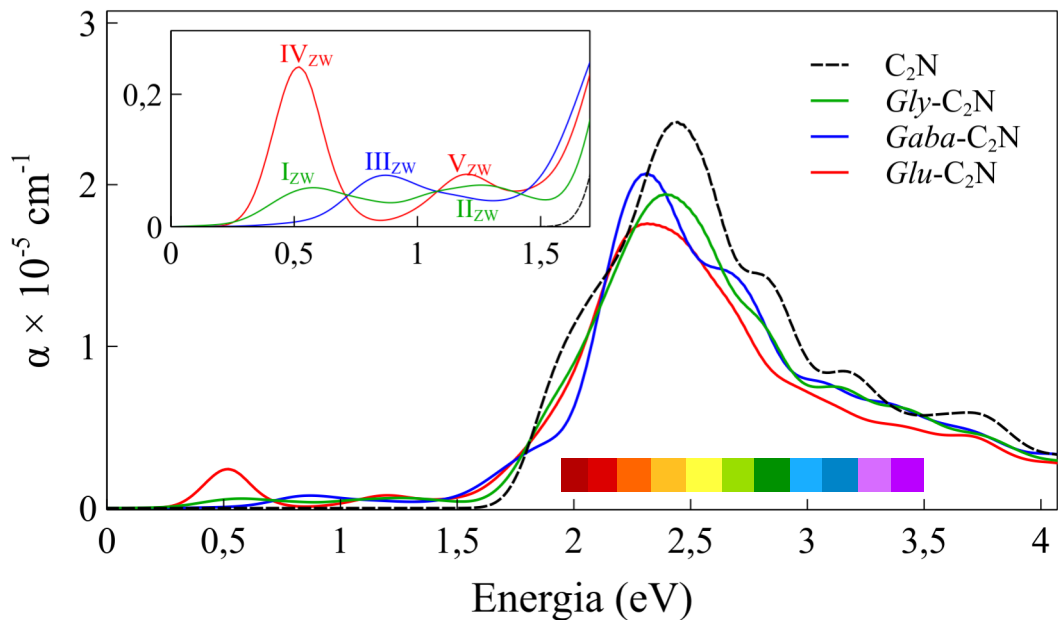
das *flat* VBM) para um estado  $\pi$  composto principalmente por orbitais  $p$  altamente localizados que pertencem aos átomos N (bandas *flat* CBM degeneradas no  $\Gamma$ ). Para os sistemas neutros

Figura 18 – Absorções ópticas ( $\alpha$ ) da monocamada de  $C_2N$  ((a) e (b)) e dos complexos *Gly*-, *Gaba*-, *Glu*- $C_2N$  em estados conformacionais neutro (a) e zwitteriônico (b). A polarização da luz incidente é representada ao longo do eixo x em todas as estruturas.

(a)



(b)



Fonte: elaborados pelo autor.

(A Figura 18 (a)), o largo pico apresenta pequenos desvios e permanece na região do espectro de luz visível. Comparando os sistemas NAAs- $C_2N$  com a monocamada  $C_2N$  isolada, podemos



observar que os amplos picos do espectro de absorção óptica para todos os sistemas podem originar das transições interbandas no entorno do *gap* eletrônico mostrando pequenas reduções na absorção. Nos casos dos sistemas *Gly-*, *Gaba-* e *Glu-C<sub>2</sub>N* os picos largos de suas absorções diminuem os valores no entorno de 83 %, 88 % e 79 %, respectivamente. O ligeiro deslocamento nos espectros de absorção está de acordo com os aumentos/diminuições no *gap* eletrônico do *C<sub>2</sub>N* na presença das moléculas. Além disso, a energia inicial de absorção óptica, para todos os sistemas NAAs-*C<sub>2</sub>N*, ocorre em fótons de baixa energia, ou seja, na região energética menor que 1,5 eV (destacados na Figura 6 (a)). Para os sistemas *Gly-*, *Gaba-* e *Glu-C<sub>2</sub>N*, o espectro de absorção óptica são caracterizados por picos no entorno de 1,02 eV ( $I_N$ ), 1,05 eV ( $II_N$ ) e 0,19 eV, 0,55 eV, 1,47 eV, ( $II_N$ ,  $IV_N$ ,  $V_N$ ), respectivamente. Estes picos têm fracas absorções ópticas de  $\leq 0,02 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$  e são devidos às transições intra-bandas que afetam as faixas de infravermelho e de luz visível no espectro óptico, que surgem dos níveis *flat* das moléculas abaixo de -1,0 eV para os estados  $\sigma$  em ambos os átomos N e C da superfície de *C<sub>2</sub>N* (observar a Figura 4).

Na Figura 18 (b), é apresentado o espectro calculado para as configurações zwitteriônicas. Para estes sistemas, a absorção óptica é significativamente diferente na região de baixa energia inferior a 1,5 eV (observar a faixa energética na Figura 18 (b)). Para o caso do sistema *Gly-C<sub>2</sub>N* a absorção óptica exibe dois picos no entorno 0,55 eV ( $I_{ZW}$ ) e 1,24 eV ( $II_{ZW}$ ) com absorções de cerca de  $0,06 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ . Da mesma forma, o sistema *Gaba-C<sub>2</sub>N* nesta faixa é caracterizado por apenas um pico localizado na energia de fótons igual a 0,85 eV ( $III_{ZW}$ ) ( $\alpha \approx 0,07 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ ). Por outro lado, o sistema *Glu-C<sub>2</sub>N* apresenta os pronunciados picos de 0,52 eV ( $IV_{ZW}$ ), 1,19 eV ( $V_{ZW}$ ) e atinge um valor máximo de  $\alpha \approx 0,24 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$  para a constante. Tal contribuição de absorção óptica significa que o sistema *Glu-C<sub>2</sub>N* pode apresentar o melhor desempenho de fotoatividade sob a luz visível.

Novamente, podemos observar que as propriedades ópticas dos sistemas NAAs-*C<sub>2</sub>N* observadas na faixa de energia compreendida no intervalo de 1,5 eV a 3,5 eV são diferentes das propriedades ópticas do *C<sub>2</sub>N* puro (sistema isolado). Nestes casos, ao contrário dos sistemas neutros, que têm energias de deslocamento para o vermelho e o azul, há uma pequena redução apenas nas energias mais baixas para as configurações zwitteriônicas. Por exemplo, nos sistemas *C<sub>2</sub>N*, *Gly-*, *Gaba-* e *Glu-C<sub>2</sub>N* os picos de absorção estão localizados nos pontos 2,40 eV, 2,30 eV e 2,31 eV, respectivamente. As moléculas de NAAs em conformação zwitteriônica induz a redução nos picos a absorção de fótons para 1,64 % (*Gly-*), 5,74 % (*Gaba-*) e 5,33 % (*Glu-*) quando comparado com a superfície de *C<sub>2</sub>N* puro. Tal redução na absorção de fótons em ambas as configurações neutra e zwitteriônica pode ser associada com a forte adsorção física que fornece uma pequena distorção na superfície do *C<sub>2</sub>N*. Estes resultados indicam que o nanomaterial *C<sub>2</sub>N* é capaz de detectar neurotransmissores com a apreciável transferência de elétrons

entre os NAAs e a superfície da monocamada de  $C_2N$ .

## 5 CONCLUSÕES

Neste capítulo iremos apresentar as informações mais relevantes para o entendimento geral e conclusivo desta tese, além de indicar ações futuras promissoras para este estudo. Assim, abordaremos nossas discussões finais na seção: Principais conclusões.

### 5.1 Principais conclusões

As análises dos resultados do estudo de interação intermolecular NAAs/ $C_2N-h2D$  revelaram aspectos eletrônicos e estruturais interessantes. As observações e discussões, individualmente, dos NAAs adsorvidas na superfície de  $C_2N-h2D$  mostram dados eletrônicos distintos para os sistemas NAAs/ $C_2N-h2D$  nas formas neutra e zwitteriônica. Os valores calculados de energia ligação indicam fortes níveis de adsorção física dos NAAs com valores de energia de ligação relativamente próximos entre os sistemas NAAs/ $C_2N-h2D$  neutro e zwitteriônico, dentre os sistemas, destacam-se o *Glu-C<sub>2</sub>N* neutro ( $\approx -1,25$  eV), *Gaba-* e *Glu-C<sub>2</sub>N* zwitteriônicos ( $\approx -1,45$  eV). Observando todas as conformações estáveis dos NAAs adsorvidos, nota-se que os NAAs neutro e zwitteriônico demonstram aspectos distintos na forma de ligação com a superfície de  $C_2N-h2D$ . As formas neutras mostraram estado conformacional ligeiramente paralelo à superfície de  $C_2N-h2D$  e estendidos sobre a região do poro circular, por outro lado, as formas zwitteriônicas, em todos os casos, apresentaram o grupo  $NH_3$  perpendicular à superfície, todos bem localizados no centro do poro. Nestes sistemas, as ligações intermoleculares desenvolvidas e mais relevantes são as pontes de hidrogênio, na maior parte, formadas com os átomos de nitrogênio (N') que circundam a borda do poro da superfície. Os grupos amina e carboxílico dos NAAs são responsáveis por estas ligações. Por outro lado, a maioria das ligações são do grupo amina ( $NH_3 \cdots N'$ ) das formas zwitteriônicas, os sistemas *Gly-* e *Glu-C<sub>2</sub>N* mostraram as menores distâncias de interação ( $d_{NAAs-C_2N}$ ) com valores aproximados de 1,80 Å. Estas curtas distâncias de interação apontam o forte caráter eletronegativo dos átomos de nitrogênio do poro. Isso indica que a região do poro é rica de portadores de carga eletrônica. Desta forma, o poro se mostrou bastante atraente e favorável para a acomodação estável dos NAAs.

O comportamento eletrônico das densidades de carga nos sistemas NAAs/ $C_2N-h2D$  revelaram bons indicativos para possíveis medidas eletrônicas. Por exemplo, as trocas de cargas realizadas podem assegurar boas características para a superfície de  $C_2N-h2D$ , quando se pensa no elemento transdutor de biossensores. Considerando os aspectos, doador ( $1,9 \times 10^{-2}e$ ) e aceitador ( $-1,0 \times 10^{-1}e$ ) de elétrons da molécula *Gly* nas formas neutra e zwitteriônica, res-

pectivamente, pode-se dizer que estes valores indicam um bom nível de seletividade molecular ao se observar as mudanças da resistividade da superfície de  $C_2N$ , verificando medidas de sinais de corrente e tensão elétrica bem definidos. Observando, também, estas trocas de carga para as moléculas *Gaba* e *Glu*, vemos que a superfície de  $C_2N-h2D$  é aceitadora de carga para os dois casos das moléculas nas formas neutra e zwitteriônica. Nesta situação, a afinidade eletrônica da superfície diminui sua resistividade, levando a considerar medidas de sinais elétricos específicos com base nos valores de trocas de carga para cada molécula. Este resultado corrobora no aumento da seletividade de molecular da superfície de  $C_2N-h2D$ . Além disso, o número de conformações moleculares dos NAAs interagentes, em estados neutro e zwitteriônico, informa que essa superfície porosa demonstra a capacidade de detectar mais de um tipo de NAAs. Portanto, é seguro afirmar que existe um bom nível de especificidade para detecção molecular associado à superfície de  $C_2N-h2D$ .

Por outro lado, é importante apontar que os sistemas interagentes NAAs e  $C_2N-h2D$  não demonstram fortes mudanças eletrônicas e estruturais quando comparadas com suas propriedades iniciais de condições isoladas. A permanência de suas propriedades é aspecto altamente relevante para a capacidade de utilização da superfície de  $C_2N-h2D$  como elemento sensor biológico. Os dados estruturais, como comprimentos de ligação e ângulos diedros dos NAAs de antes e depois da adsorção física, permanecem aproximadamente iguais. Este fato reforça as interações desenvolvidas entre os NAAs e a superfície de  $C_2N-h2D$ , que são de natureza não covalente. Neste sentido, atentando para as propriedades eletrônicas dos sistemas NAAs e  $C_2N$  interagentes, os resultados indicam que acomodação dos estados eletrônicos em todos os sistemas sofrem mudanças, entretanto, sendo mais significativas para a superfície de  $C_2N-h2D$  na presença dos NAAs na forma zwitteriônica. Através do potencial eletrostático é possível observar que os indicativos de redução na população eletrônica estão na região do poro, destacando os sistemas *Gly-*, *Gaba-* e *Glu-C<sub>2</sub>N*, onde o grupo amina  $NH_3$  interage fortemente. Neste nível de interação, é possível perceber superposições de funções de onda dos sistemas interagentes. Em todas as estruturas de bandas do  $C_2N$ , os níveis *flat* de energia estão dispostos nas regiões do *gap* eletrônico e em outros locais de energia maiores ou iguais a 5 eV devido às interações não covalentes dos grupos amina e carboxílico dos NAAs. Nestes níveis, a maior contribuição de estados eletrônicos são do grupo carboxílico dos NAAs, é importante acrescentar que o maior número de níveis são dos NAAs zwitteriônicos adsorvidos. Os estados eletrônicos do  $C_2N$  são acomodados em níveis mais baixos de energia no entorno da região do *gap*. Este novo rearranjo de estados mostrou que o *gap* do  $C_2N$  sofreu redução como nos casos dos sistemas complexados *Gly-*(1,50 eV) e *Gaba-C<sub>2</sub>N* (1,40 eV) zwitteriônicos, mantendo caráter de semicondutor. Por outro lado, os NAAs preservam suas características eletrônicas após adsorvidos. Este fato é confirmado pelo *gap* HOMO-LUMO que se mantêm semelhantes

para todos os NAAs. Estes resultados apresentam à superfície de  $C_2N-h2D$  excelentes indicadores referentes a características como estabilidade e replicabilidade.

Além disso, os resultados ópticos mostram mais qualidades da superfície de  $C_2N-h2D$  no estudo de biossensor para os aminoácidos *Gaba*, *Gly* e *Glu*. Para isso, buscamos calcular a absorção de fótons polarizados dos sistemas NAAs/ $C_2N-h2D$  em diferentes direções de oscilação dos campos elétricos. Um resultado interessante obtido foi a quebra da isotropia óptica da monocamada de  $C_2N-h2D$  ao longo das direções  $x$  e  $y$ . Este fato está bem relacionado com a existência de novos níveis energéticos oriundos das moléculas de aminoácidos *Gaba*, *Gly* e *Glu* em estado neutro e zwitteriônico, respectivamente. A configuração energética da superfície de  $C_2N-h2D$  foi completamente alterada, modificando sua capacidade de absorção de fótons para novas regiões de energia. Por exemplo, a nova absorção óptica para os sistemas complexados é reduzida na faixa energética do espectro de luz visível (entre 1,78 eV e 3,10 eV), ou seja, no entorno do pico máximo em 2,44 eV. Além disso, novos picos de absorção surgiram numa região de energia menor, isto é, entre 0 eV e 1,5 eV. Para estes casos, apresentamos inicialmente os sistemas complexados neutros, sendo eles: *Gaba*- $C_2N$  ( $II_N$ ), *Gly*- $C_2N$  ( $I_N$ ) no entorno de 1,06 eV e *Glu*- $C_2N$  ( $III_N$ ) no entorno de 0,2 eV. E para os sistemas complexados zwitteriônicos, temos os casos *Glu*- $C_2N$  ( $IV_{ZW}$ ), *Gaba*- $C_2N$  ( $III_{ZW}$ ) e *Gly*- $C_2N$  ( $II_{ZW}$ ) em 0,52 eV, 0,85 eV e 1,27 eV, respectivamente. Esse novo aspecto de absorção, dada por todos os sistemas estudados, apresentam possíveis transições eletrônicas entre diferentes níveis de energia presentes nos NAAs e na monocamada de  $C_2N-h2D$ . O bom relacionamento entre os resultados ópticos, eletrônicos e energéticos contribui na característica tempo de resposta de biossensores. A alta capacidade de absorção óptica da monocamada de  $C_2N-h2D$ , quando interage com os NAAs, é uma excelente confirmação para alta probabilidade de aplicação de um biossensor para aminoácidos neurotransmissores.

## 6 PUBLICAÇÃO RELACIONADA COM ESSA TESE

### 6.1 Título do trabalho, link digital e referência

- Nitrogenated Holey Graphene (C<sub>2</sub>N-h<sub>2</sub>D): An excellent sensor for neurotransmitter amino acids;
- <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154740>;
- DE SOUSA, Giovando Marques et al. Nitrogenated Holey Graphene (C<sub>2</sub>N-h<sub>2</sub>D): An excellent sensor for neurotransmitter amino acids. *Applied Surface Science*, v. 606, p. 154740, 2022.

## 7 METODOLOGIA

Problemas de estrutura eletrônica dispõe atualmente de modelos que buscam resumir o número de variáveis tratáveis. Não é fácil resolver equações que apresentam  $3N$  variáveis para  $N$  partículas ou corpos.

### 7.1 Aproximação Born-Oppenheimer

Para tratar problemas eletrônicos, é preciso descrever o comportamento de sistemas atômicos interagentes que levam em conta a mobilidade dos núcleos e elétrons. A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em considerar a equação de Schrödinger para um sistema quântico composto por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (7.1)$$

Sendo  $\hat{H}$  o operador hamiltoniano para núcleos e elétrons e  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  a autofunção de estado do sistema quântico observado. Sendo que  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{R}$  representam o conjunto de coordenadas para  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, respectivamente. Assim, o hamiltoniano  $\hat{H}$  em coordenadas atômicas é dado por:

$$-\sum_{n=1}^M \frac{1}{2M_n} \nabla_n^2 = \hat{T}_N, \quad (7.2)$$

$$-\sum_{e=1}^N \frac{1}{2} \nabla_e^2 = \hat{T}_e, \quad (7.3)$$

$$-\sum_{e=1}^N \sum_{n=1}^M \frac{Z_n}{|r_e - R_n|} = \hat{V}_{Ne}, \quad (7.4)$$

$$\sum_{e=1}^N \sum_{\varepsilon < e}^N \frac{Z_n}{|r_e - r_\varepsilon|} = \hat{V}_{ee}, \quad (7.5)$$

$$\sum_{n=1}^M \sum_{\mu < n}^M \frac{Z_n Z_\mu}{|R_n - R_\mu|} = \hat{V}_{NN}. \quad (7.6)$$

A equação [7.2](#) descreve os termos cinéticos dos núcleos e equação [7.3](#) descreve os termos dos elétrons. A equação [7.4](#) descreve a interação elétron-núcleo, e por seguinte, a equação [7.5](#) descreve a interação elétron-elétron e a equação [7.6](#) descreve a interação núcleo-núcleo. Essas interações estão representadas por potencias de Coulomb. Assim, o hamiltoniano



$\hat{H}$  pode ser escrito por inteiro da seguinte maneira:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}. \quad (7.7)$$

O hamiltoniano da equação 7.7 representa um problema de muitos corpos e insolúvel analiticamente. Levando em conta o número de corpos, é necessário um grande número de autofunções relacionadas com todos os termos do hamiltoniano da equação 7.7. Deste modo, é altamente complexo apresentar matematicamente soluções possíveis do ponto de vista analítico. Contudo, buscando resolver este problema com métodos aproximativos, é possível obter soluções para equação 7.7 dada a situação física e método proposto. Cada termo do hamiltoniano desempenha um papel físico e quando analisados em perspectivas eletrônicas ou vibracionais, diz-se que os termos cinéticos dos núcleos e dos elétrons podem ser avaliados separadamente. Neste ponto, é introduzida uma aproximação quanto aos termos cinéticos. Quando se considera o problema como eletrônico, pode-se dizer que os núcleos são mais massivos que os elétrons, desta forma, os núcleos estão parados em relação aos elétrons, e portanto é dito que os termos cinéticos dos núcleos são nulos ( $\hat{T}_N \equiv 0$ ). Essa aproximação é denominada adiabática.

Após introduzida a aproximação adiabática, o hamiltoniano escrito na equação 7.7 pode ser escrito separando os termos restantes. O novo hamiltoniano possui uma parte eletrônica e outra parte nuclear como pode ser visto nas equações abaixo:

$$\hat{H}_T = \hat{H}_e + \hat{V}_N, \quad (7.8)$$

onde

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (7.9)$$

Na equação 7.9 está o hamiltoniano eletrônico do sistema composto pelos termos cinéticos dos elétrons ( $\hat{T}_e$ ), pelas interações elétron-núcleo ( $\hat{V}_{Ne}$ ) e elétron-elétron ( $\hat{V}_{ee}$ ). É importante ressaltar que hamiltoniano comuta com  $\mathbf{R}$ :

$$[\hat{H}_e, \mathbf{R}] = 0. \quad (7.10)$$

O que significa afirmar que os dois operadores  $\hat{H}_{ee}$  e  $\mathbf{R}$  podem ser diagonalizados simultaneamente. Além disso, pode-se afirmar também que as autofunções do hamiltoniano eletrônico podem ser relacionados com posições específicas dos estados nucleares  $\mathbf{R}$ , ou seja, é possível construir estados eletrônicos e níveis de energia em certas posições nucleares:

$$\hat{H}_{ee}\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R})\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (7.11)$$

Onde  $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  são autofunções eletrônicas do sistema para uma posição  $\mathbf{R}$  nuclear, e  $\varepsilon(\mathbf{R})$  são as energias eletrônicas em relação às diferentes distâncias  $\mathbf{r}$  a partir do núcleo. Esta interpretação está relacionada com os níveis de energia do átomo de hidrogênio.

Este resultado representa estados e níveis de energias eletrônicas desacoplados da interação núcleo-núcleo proposta no hamiltoniano total  $\hat{H}_T$  na equação [7.8](#).

Assim, é necessário apresentar a energia total do sistema como:

$$E(\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) + \sum_{n=1}^M \sum_{\mu < n}^M \frac{Z_n Z_\mu}{|R_n - R_\mu|}. \quad (7.12)$$

O termo de energia potencial na equação [7.12](#) é importante para condição de equilíbrio entre núcleos interagentes. Ou seja, esse potencial exprime a interação repulsiva dos núcleos. E como em curvas de potenciais conhecidas em sistemas físicos, tem-se um mínimo de energia numa dada posição de equilíbrio  $\mathbf{R}_0$ . Resultados com curvas de potenciais conhecidos são descritas em sistemas moleculares, como por exemplo, moléculas diatômicas ( $H_2$ ,  $N_2$  e  $Br_2$ ).

A partir deste ponto, é necessário construir o conceito de aproximação. A equação [7.12](#) mostra que as energias tem como parâmetro a coordenada  $\mathbf{R}$ . A parametrização da energia sugere uma base completa da seguinte forma:

$$\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{j=1}^n K_j(\mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (7.13)$$

Lembrando da equações [7.7](#) e [7.8](#), temos:

$$(\hat{T}_N + \hat{H}_T) \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (7.14)$$

Reescrevendo,

$$\left( - \sum_{n=1}^M \frac{1}{2M_n} \nabla_n^2 + E(\mathbf{R}) \right) \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (7.15)$$

Novamente,

$$\sum_{j=1}^n \left( - \sum_{n=1}^M \frac{1}{2M_n} \nabla_n^2 + (E(\mathbf{R}) - E) \right) K_j(\mathbf{R}) \chi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = 0. \quad (7.16)$$

Para a evolução da equação [7.16](#), faz-se necessário a seguinte identidade:

$$\nabla^2(PQ) = (\nabla^2 P)Q + 2(\nabla P \nabla Q) + P(\nabla^2 Q). \quad (7.17)$$

Aplicando a identidade descrita acima na autofunção  $K(\mathbf{R})\chi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ , obtêm-se o seguinte resultado:

$$(\nabla^2 K(\mathbf{R}))\chi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + 2(\nabla K(\mathbf{R})\nabla\chi(\mathbf{r}; \mathbf{R})) + K(\mathbf{R})(\nabla^2\chi(\mathbf{r}; \mathbf{R})). \quad (7.18)$$

Substituindo este resultado na equação 7.16, tem-se uma extensão dos termos do hamiltoniano da equação 7.16. Quando se multiplica a equação 7.16 pelo complexo conjugado  $\chi_{j'}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  e depois a integra em função das coordenadas eletrônicas  $\mathbf{r}$ , obtêm-se termos que compõem a diagonal principal e os termos fora da diagonal principal da matriz hamiltoniana vinda da equação 7.16. Esses termos podem ser representados como se segue nas próximas equações:

$$\left( - \sum_{n=1}^M \frac{1}{2M_n} \nabla_n^2 + E(\mathbf{R}) \right) K_j(\mathbf{R}) = EK_j(\mathbf{R}) + \sum_{j=1}^n C_{j'j}(\mathbf{R}, \nabla) K_j(\mathbf{R}). \quad (7.19)$$

Onde,

$$C_{j'j}(\mathbf{R}, \nabla) = \sum_{n=1}^M \frac{1}{M_n} \left( U_{j'j}^n \nabla_n + G_{j'j}^n \right), \quad (7.20)$$

representam os termos da diagonal principal e fora da diagonal principal da matriz hamiltoniana que representa os termos nucleares e eletrônicos.

Sendo que,

$$U_{j'j}^n \nabla_n = \int \chi_{j'}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_n \chi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^3 r \quad (7.21)$$

$$G_{j'j}^n = \frac{1}{2} \int \chi_{j'}^*(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \nabla_n^2 \chi_j(\mathbf{r}; \mathbf{R}) d^3 r, \quad (7.22)$$

são os termos que compõem os elementos de  $C_{j'j}(\mathbf{R}, \nabla)$ .

Os termos fora da diagonal de  $C_{j'j}(\mathbf{R}, \nabla)$  são chamados de termos de acoplamento não adiabáticos e os elementos diagonais de  $G_{j'j}^n$  são denominados adiabáticos.

Pode-se agora reescrever a equação 7.19:

$$\left( - \sum_{n=1}^M \frac{1}{2M_n} \nabla_n^2 + E(\mathbf{R}) - C_{jj}(\mathbf{R}, \nabla) \right) K_j(\mathbf{R}) = EK_j(\mathbf{R}) + \sum_{j \neq j'}^n C_{j'j}(\mathbf{R}, \nabla) K_j(\mathbf{R}). \quad (7.23)$$

A partir da equação 7.23, considera-se um potencial denominado efetivo sentido pelos núcleos:

$$V_{ef} = E(\mathbf{R}) - C_{jj}(\mathbf{R}, \nabla). \quad (7.24)$$

Assim, faz-se necessário anular os termos de acoplamentos não adiabáticos, como também os termos  $C_{jj}(\mathbf{R}, \nabla)$ , para se obter a aproximação adiabática baseado no contexto de separação de Born-Oppenheimer para os termos cinéticos nucleares e eletrônicos. Desta forma, o potencial efetivo, apresentado na equação 7.24, pode ser escrito novamente da seguinte forma:

$$V_{ef} = E(\mathbf{R}). \quad (7.25)$$

Com este resultado, pode-se dizer que a dinâmica nuclear é compreendida pela energia eletrônica dada na equação 7.12, que é o potencial efetivo sentido pelos núcleos. Nesta descrição, pode-se

observar que a equação de Schrödinger (equação 7.1) é separada em duas partes: uma nuclear e uma eletrônica. Isso equivale resolver a equação de Schrödinger para um problema multieletrônico onde o resultado são os estados nucleares desacoplados dos estados eletrônicos.

## 7.2 Teoria do orbital molecular

Para resolver um problema multieletrônico por meio da equação de Schrödinger, a aproximação de Bor-Openheimer é a primeira etapa de simplificação do número de soluções para a equação de Schrödinger. Desde modo, pode-se escrever uma equação que se aplique a resolver um problema essencialmente eletrônico. Assim, consideramos a equação apresentada a seguir:

$$\hat{H}\chi(\mathbf{r}_i, \gamma) = \varepsilon_i\chi(\mathbf{r}_i, \gamma). \quad (7.26)$$

O operador hamiltoniano  $H$ , proposto na equação 7.26, atua nas autofunções  $\chi(\mathbf{r}_i, \gamma)$  para determina níveis de energia  $\varepsilon_i$  que estão associados às autofunções eletrônicas. As soluções  $\chi(\mathbf{r}_i, \gamma)$  são representadas por orbitais moleculares. O orbital molecular é uma função de estado para  $N$  elétrons. Simplificadamente, é imaginar um conjunto funções que descrevam estados de  $N$  elétrons para a aproximação de  $3N$  variáveis que estão vinculadas às soluções da equação de Schrödinger, onde os elétrons ocupam regiões de probabilidade aceitáveis que podem ser descritas por combinações de funções de orbitais atômicos. Nas regiões ocupadas, os elétrons podem possuir números quânticos iguais, sendo eles, números de níveis e subníveis de energias, porém os números quânticos associados ao estado de *spin* dos elétrons, devem ser diferentes no mesmo estado energético. Isso é o que descreve o princípio de exclusão de Pauli. O preenchimento dos níveis energéticos com elétrons ocorre do menor nível de energia (estado fundamental) para maiores níveis que sejam acessíveis. Para compreender a construção de estados energéticos de  $N$  elétrons, é preciso estabelecer uma base de funções adequadas, que é uma base de orbital molecular como Combinação Linear de Orbitais Atômicos com *spin* (*Linear Combination Atomic Orbitals* -LCAO). Considere uma função de onda dada por:

$$\chi(\mathbf{r}_i, \gamma) = \varphi(\mathbf{r}_i)\eta(\gamma), \quad (7.27)$$

onde  $\varphi(\mathbf{r}_i)$  é o orbital atômico e  $\mathbf{r}_i, i = (1, 2, \dots, N)$ , representam as coordenadas dos elétrons associadas com a função  $\eta(\gamma)$  que representa os estados de *spin up* ( $\gamma = \alpha = \uparrow$ ) e *spin down* ( $\gamma = \beta = \downarrow$ ).

A construção do orbital molecular é dado pela combinação linear de um produto

antissimétrico das funções  $\chi(\mathbf{r}_i, \gamma)$  obedecendo com o princípio de exclusão Pauli.

$$\psi = \left( \frac{1}{\sqrt{N!}} \right) \hat{P}(\chi(\mathbf{r}_1(1), \gamma)\chi(\mathbf{r}_2(2), \gamma)\dots\chi(\mathbf{r}_N(N), \gamma)), \quad (7.28)$$

onde  $\hat{P}$  é o operador permutação (antissimétrico) que está relacionado com a transposição das partículas. Para o caso dos elétrons o operador  $\hat{P}$  assume o valor  $-1$  para garantir a existência de uma função antissimétrica, típica para descrever interação de elétrons ou partículas fermiônicas. No orbital molecular, para elétrons deve ser levado em conta o fato de eles serem partículas indistinguíveis, desta maneira, suas posições e estados de *spin* podem ser transpostas. Então, constrói-se uma função capaz de explicar este fenômeno quântico inerente dos elétrons.

De forma explícita, considerando o seguinte exemplo para o caso de dois elétrons:

$$\chi(\mathbf{r}_1(1), \uparrow)\chi(\mathbf{r}_2(2), \downarrow). \quad (7.29)$$

Aplicando o operador antissimétrico no orbital da equação 7.29, pode-se obter um novo orbital com estados e posições permutadas:

$$\hat{P}\chi(\mathbf{r}_1(1), \uparrow)\chi(\mathbf{r}_2(2), \downarrow) = -\chi(\mathbf{r}_1(2), \downarrow)\chi(\mathbf{r}_2(1), \uparrow). \quad (7.30)$$

Com base na relação vista na 7.28, constrói-se um orbital molecular para um sistema com dois elétrons:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi(\mathbf{r}_1(1), \uparrow)\chi(\mathbf{r}_2(2), \downarrow) - \chi(\mathbf{r}_1(2), \downarrow)\chi(\mathbf{r}_2(1), \uparrow)). \quad (7.31)$$

A uma das formas de se obter o resultado visto na equação 7.31 é através do determinante de Slater:

$$\psi = \left( \frac{1}{\sqrt{N!}} \right) \begin{bmatrix} \chi(\mathbf{r}_1(1), \gamma) & \chi(\mathbf{r}_2(1), \gamma) & \dots & \chi(\mathbf{r}_N(1), \gamma) \\ \chi(\mathbf{r}_1(2), \gamma) & \chi(\mathbf{r}_2(1), \gamma) & \dots & \chi(\mathbf{r}_N(2), \gamma) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi(\mathbf{r}_1(N), \gamma) & \chi(\mathbf{r}_2(N), \gamma) & \dots & \chi(\mathbf{r}_N(N), \gamma) \end{bmatrix} \quad (7.32)$$

O orbital molecular apresentado na equação 7.32 obedece os postulados da mecânica quântica que estão ordenados a seguir:

- (1) Os orbitais moleculares são linearmente independentes;
- (2) Formam uma base completa no espaço das configurações;
- (3) O princípio de exclusão de Pauli é satisfeito naturalmente.

A teoria do orbital molecular é uma aproximação de N funções de onda ou orbitais atômicos integrados numa única função denominada orbital molecular. A teoria do orbital molecular está presente em métodos de solução da equação de Schrödinger para muitas partículas

que buscam minimizar a energia para o estado fundamental. Uma maneira de propor o estado fundamental que corresponde ao mínimo de energia, é resolver a equação seguir:

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (7.33)$$

Sendo que na equação 7.33, o valor médio de energia  $E[\psi]$  é adotado como um funcional que depende de uma classe de funções que são as autofunções  $|\psi\rangle$ . Desta forma, pode-se representar uma base de autofunções dada da seguinte forma:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\psi_i\rangle. \quad (7.34)$$

Onde que na equação 7.34  $c_i$  são coeficientes das autofunções  $|\psi_i\rangle$ .

Assim, quando a equação 7.34 é substituída na equação 7.33, pode-se obter a nova representação da equação 7.33 dada por:

$$E[c] = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N c_j c_i H_{ji}}{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N c_j c_i S_{ji}}, \quad (7.35)$$

onde que os termos  $H_{ji}$  e  $S_{ji}$  correspondem as seguintes relações apresentadas abaixo:

$$H_{ji} = \langle \psi_j | \hat{H} | \psi_i \rangle \quad (7.36)$$

e

$$S_{ji} = \langle \psi_j | \psi_i \rangle. \quad (7.37)$$

Na equação 7.35 está o termo médio de energia de um sistema eletrônico em função do parâmetro  $c$ . Quando é aplicado o teorema variacional na equação 7.35, ou seja, derivando a equação 7.35 em função de um coeficiente arbitrário  $c_i$  impondo um extremo variacional, pode-se obter o seguinte resultado:

$$\frac{\sum_j^N c_j (H_{ji} - ES_{ji})}{\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N c_j c_i S_{ji}} = 0. \quad (7.38)$$

Este resultado propõe um conjunto de equações lineares que pode ser expressa assim:

$$\sum_j^N c_j (H_{ji} - ES_{ji}) = 0. \quad (7.39)$$

A equação 7.39 representa um problema de mecânica quântica que busca um conjunto de autovalores e suas autofunções correspondentes de  $N$  partículas eletrônicas para o estado fundamental. Existem diversas abordagens que lidam em resolver problemas eletrônicos, os quais estão relacionados com a equação 7.39 dada uma base de autofunções capaz de resolver o pro-

blema. Existem diferentes formas aproximativas de se abordar um problema multi-eletrônico, tais como: aproximações semi-empíricas (AM1, PM3, ZINDO/S), aproximações de Hartree-Fock, teoria do funcional da densidade (DFT) e aproximação GW (Green's function method). Estas aproximações tem se mostrado bastante eficaz e em excelente concordo com observações experimentais.

### 7.3 Teoria do funcional de densidade

A Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory-DFT), apresentado por Hohenberg e Kohn em 1964 [13], considera, a priori, um funcional de energia que estabelece uma densidade eletrônica para descrever um modelo de gás de elétrons contidos numa determinada região do espaço tridimensional. Em princípio, a DFT considera um funcional capaz de descrever N estados eletrônicos contidos numa caixa consideravelmente extensa, sendo que cada elétron possui uma coordenada  $\mathbf{r}$  distinta. Desta forma, o sistema possui uma autofunção  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  para N elétrons. A autofunção  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  é anti-simétrica para N elétrons. Assim, a autofunção  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  deve ser usada para a construção de uma densidade eletrônica no estado fundamental de um sistema multieletrônico dado por:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}, \quad (7.40)$$

sendo que os termos do lado esquerdo da equação 7.40 são: Energia cinética ( $\hat{T}$ ), energia potencial de interação elétron-elétron ( $\hat{V}$ ) e energia potencial oriunda de um potencial externo ( $\hat{U}$ ).

Para obter os valores de energia do sistema dado na equação 7.40, propõe-se o valor médio de energia para o sistema através da seguinte relação:

$$E[\psi] = \int \psi(\mathbf{r})^* \hat{H} \psi(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}, \quad (7.41)$$

onde  $\mathbf{r}$  representa o conjunto de todas as coordenadas eletrônicas. Desta forma, é introduzido um conjunto de funções solúveis para a equação 7.41. No entanto, o problema ainda lida com um número de classes de funções. Então, para que o problema adquira uma nova forma para o funcional dado na equação 7.41 de maneira que o número de funções solúveis reduzam, é necessário construir uma densidade que engloba todas as funções eletrônicas. Na equação a seguir, está uma proposta de densidade eletrônica:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \psi(\mathbf{r})^* \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \psi(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (7.42)$$



Substituindo a equação 7.42 na equação 7.41, a equação 7.41 pode ser reescrita assim:

$$E[\psi] = \int \psi(\mathbf{r})^* \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \hat{H} \psi(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = E[\rho(\mathbf{r})]. \quad (7.43)$$

O funcional de energia da equação 7.43 pode ser decomposto em outros três funcionais relacionados com a energia cinética, a energia potencial de interação elétron-elétron e a energia potencial de um potencial externo. Sendo assim, podemos reescrever o resultado da equação 7.43 decompostas em três funcionais, como está apresentado nas equação abaixo:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})]. \quad (7.44)$$

O resultado obtido na equação 7.44 apresenta um funcional de energia que depende da densidade eletrônica do sistema. Este resultado ainda não mostra a formulação correta para se obter a energia do estado fundamental. Para construir uma teoria sólida quanto à energia correspondente ao estado fundamental, onde que as autofunções eletrônicas correspondam ao estado fundamental, onde que uma densidade eletrônica também correspondente ao estado fundamental, é necessário o uso de dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn. Estes teoremas serão descritos e acompanhados de suas respectivas provas.

**Teorema 1:** A densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(\mathbf{r})$  (não degenerada) de um sistema sob a ação de um potencial externo  $U(\mathbf{r})$  determina este mesmo potencial de forma única (a menos de uma constante aditiva). O potencial  $U(\mathbf{r})$  é um funcional da densidade  $\rho(\mathbf{r})$ .

Para isso, considera-se um estado fundamental  $\psi(\mathbf{r})$  que pode ser obtido a partir do hamiltoniano da equação 7.40 com o potencial externo  $U(\mathbf{r})$ . Em seguida, pode-se supor outro estado fundamental  $\psi(\mathbf{r})_\mu$  com outro potencial externo  $U_\mu(\mathbf{r})$ . As autofunções  $\psi(\mathbf{r})$  e  $\psi(\mathbf{r})_\mu$  são diferentes, porém elas devem descrever a mesma densidade eletrônica para o sistema. Desta forma, é possível propor dois hamiltonianos com diferentes potenciais externos e diferentes autofunções eletrônicas para o estado fundamental. Os hamiltonianos estão escritos nas equações abaixo:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (7.45)$$

e

$$\hat{H}_\mu = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}_\mu. \quad (7.46)$$

Aplicando o resultado da equação 7.43 nas equações 7.45 e 7.46, dois funcionais relacionados com as respectivas densidades  $\rho(\mathbf{r})$  e  $\rho_\mu(\mathbf{r})$  são obtidos. No entanto, o resultado da equação 7.43 sendo aplicado nas equações 7.45 e 7.46 e invertendo as densidades eletrônicas,

pode-se encontrar as relações apresentadas nas equações abaixo:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = E[\rho(\mathbf{r})] < E[\rho_\mu(\mathbf{r})] \quad (7.47)$$

e

$$E_\mu[\rho_\mu(\mathbf{r})] = E_\mu[\rho_\mu(\mathbf{r})] < E_\mu[\rho(\mathbf{r})]. \quad (7.48)$$

Em meio as construções das equações 7.47 e 7.48, é possível reescrevê-las mantendo a integridade dos resultados de ambas. Sendo assim, considera-se uma nova construção para as equações 7.47 e 7.48. Esta construção pode ser imposta nas formas em que estão nas equações abaixo:

$$E[\rho(\mathbf{r})] < E_\mu[\rho_\mu(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})(U(\mathbf{r}) - U_\mu(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r} \quad (7.49)$$

e

$$E_\mu[\rho_\mu(\mathbf{r})] < E[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})(U_\mu(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r}))d^3\mathbf{r} \quad (7.50)$$

onde temos que  $(U_\mu(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})) = C(\mathbf{r})$ .

Considerando os resultados encontrados nas equações 7.49 e 7.50, é possível aplicar uma soma entre os membros das equações 7.49 e 7.50. Assim, pode-se encontrar o novo resultado, que está apresentado na equação abaixo:

$$E[\rho(\mathbf{r})] + E_\mu[\rho_\mu(\mathbf{r})] < E_\mu[\rho_\mu(\mathbf{r})] + E[\rho(\mathbf{r})]. \quad (7.51)$$

O resultado, que está apresentado na equação 7.51, mostra uma discrepância na desigualdade obtida. Esta informação é incoerente com o teorema **Teorema 1**, tendo em vista que, foram propostas duas autofunções diferentes que fossem capazes de construir a mesma densidade eletrônica do sistema. Portanto, para que o teorema **Teorema 1** seja válido é necessário que exista apenas uma autofunção de estado eletrônico a qual corresponde ao estado fundamental. Assim, garante-se que a densidade eletrônica do sistema é única para o valor mínimo de energia do sistema.

**Teorema 2:** É possível obter um funcional universal para a energia  $E[\rho(\mathbf{r})]$  em termos da densidade  $\rho(\mathbf{r})$  válido para qualquer potencial externo  $U(\mathbf{r})$ . A energia do estado fundamental será o mínimo global deste funcional, e a densidade será a do estado fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

Deste modo, considera-se um autoestado  $\psi_0$  que corresponda a densidade eletrônica  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Além disso, o autoestado  $\psi_0$  corresponde ao estado fundamental do sistema proposto na equação 7.45. Assim, aplicando o resultado da equação 7.42 na equação 7.45, obtêm-se o valor da energia mínima  $E[\rho_0(\mathbf{r})]$  que corresponde a densidade eletrônica do estado fundamental. Desta maneira, está proposto o estado fundamental do sistema. Agora, considerando outro

estado eletrônico  $\psi$  que possa relacionado com o sistema da equação 7.45 que possa construir uma densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . Logo, por meio da equação 7.42, pode-se obter um valor de energia  $E[\rho(\mathbf{r})]$  que corresponde a densidade  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Então, deve-se ter o seguinte resultado proposto na equação abaixo:

$$\rho_0(\mathbf{r}) \neq \rho(\mathbf{r}) \Rightarrow \psi_0 \neq \psi \quad (7.52)$$

,ou seja,

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] < E[\rho(\mathbf{r})]. \quad (7.53)$$

Os dois teoremas apresentados formulam uma maneira de se tratar um problema de natureza eletrônica de muitos corpos por meio de um funcional de energia total do sistema onde que um conjunto de funções eletrônicas podem ser representadas por uma única densidade eletrônica. A densidade eletrônica deve apresentar todas as características das autofunções eletrônicas. Desta forma, o problema eletrônico é resolvido, tomando por base a densidade eletrônica do estado fundamental apenas. Outros estados, por exemplo, estados excitados dos elétrons não devem corresponder a densidade eletrônica correta, desta forma, o sistema inteiro deve possuir um estado fundamental através da densidade eletrônica correta. Assim, os elétrons se reorganizam em seus respectivos estados eletrônicos obedecendo o princípio de exclusão de Pauli.

O funcional de energia descrito na equação 7.44 é útil para tratar de problemas eletrônicos. Problemas eletrônicos são propostos e adequados com o que deve ser lidado. Com isso, o funcional proposto na equação 7.44 pode ser reescrito separando os funcionais. Nas equações abaixo, estão apresentadas as formas para o funcional de energia total:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = (T[\rho(\mathbf{r})] + V[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})]) = \quad (7.54)$$

$$= F[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] = \quad (7.55)$$

$$= F[\rho(\mathbf{r})] + \int U(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \quad (7.56)$$

Na equação 7.56 está o funcional  $F[\rho(\mathbf{r})]$ , onde que nele, estão contidos os funcionais de energia cinética e energia potencial de interação elétron-elétron. Esse funcional é denominado como funcional universal. Esta classificação de funcional universal é devido à adequação do mesmo para problemas de sistemas eletrônicos. Dependendo do problema estudado, pode ser difícil de adaptá-lo tomando por base a DFT.

O funcional universal pode ainda apresentar uma decomposição entre dois funcionais. Devido ao longo alcance existente na interação coulombiano entre os elétrons, o funcional  $F[\rho(\mathbf{r})]$  da equação 7.56 pode ser separado em duas partes, como se mostra na equação abaixo:

$$F\rho[\mathbf{r}] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + G[\rho]. \quad (7.57)$$

O funcional  $G[\rho(\mathbf{r})]$  dado na equação 7.57 também é um funcional universal. Para o funcional  $G[\rho(\mathbf{r})]$ , são consideradas correções de energias denominadas de troca e correlação. Quando essas correções são consideradas no estudo de problemas eletrônicos com base na DFT, é necessário apresentar um funcional que mostre valores adequados de energias corrigidas do sistema. Desta forma, é necessário requerer métodos eficazes na construção de funcionais para tratar de efeitos de de troca e correlação em sistemas multieletrônicos. Alguns desse métodos são mostrados em tempos posteriores no trabalho de Kohn e Sham (KS) em 1965 [14].

#### 7.4 Equação de Kohn-Sham

A equação de KS parte do estado fundamental dado pela DFT. Neste ponto, o funcional de energia representa a energia do estado fundamental do sistema que é obtida através da densidade eletrônica exata,  $\rho(\mathbf{r})$ . O funcional da energia total do sistema é descrito a seguir por meio da equação 7.58:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int U(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + G[\rho(\mathbf{r})], \quad (7.58)$$

sendo que o funcional  $G[\rho(\mathbf{r})]$  é descrito de forma decomposta. A forma decomposta do funcional  $G[\rho(\mathbf{r})]$  pode ser vista na equação abaixo:

$$G[\rho(\mathbf{r})] \equiv T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (7.59)$$

Na equação 7.59 está representado o funcional de energia cinética  $T[\rho(\mathbf{r})]$  dos elétrons não interagentes. O funcional  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  determina os valores de energias dos efeitos de troca e correlação dos elétrons, desde modo, os elétrons interagem nesta configuração. Os funcionais da equação 7.59 são determinados pela densidade de carga eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  exata. Para isso, a densidade carga exata do sistema pode ser ilustrada como está equação abaixo:

$$\int \rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = N. \quad (7.60)$$

A densidade de carga representada na equação 7.60, pode ser entendida como um vínculo para a equação 7.58. Com o vínculo da densidade de carga, é possível encontrar a solução correta para o funcional de energia total do sistema, por isso, faz-se necessário considerá-la. Por outro lado, o funcional de energia cinética  $T[\rho(\mathbf{r})]$  pode ser escrito considerando a carga eletrônica exata do sistema. Desde modo, a equação 7.61 descrita abaixo pode mostrar

isso:

$$T[\rho(\mathbf{r})] = - \sum_{i=1}^N f_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 \delta_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \rho_i(\mathbf{r}) = - \frac{1}{2} \nabla^2 \rho(\mathbf{r}), \quad (7.61)$$

sendo que os valores de  $f_i$  se referem ao número de ocupações dos elétrons para as densidades  $\rho_i(\mathbf{r})$ . Para o funcional  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ , considerando a densidade de carga exata, dada na equação [7.61](#), pode-se escrevê-lo também, relacionando com a densidade de carga eletrônica exata, a nova forma escrita está presente na equação abaixo:

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{XC}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}, \quad (7.62)$$

sendo que o termo  $V_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$  corresponde ao potencial de energia dos efeitos de troca e correlação dos elétrons. Com base nas informações atualizadas sobre os funcionais dados na equação [7.59](#), conclui-se que todos os funcionais de energias dados na equação [7.58](#) que estão relacionados com a densidade carga exata do sistema no estado fundamental. Então, é possível determinar o valor mínimo de energia correta do sistema.

Com base nos cálculos das variações para funcionais, pode-se resolver a equação [7.58](#). Para isso, é preciso impor a condição de extremos, neste caso, o extremo mínimo. Na equação [7.58](#) o funcional de energia depende de uma classe de funções de densidades, porém, na condição de extremo mínimo, apenas uma função de densidade pode ser a correta para o valor mínimo de energia. Assim, aplica-se o teorema variacional para resolver equação [7.58](#) com a imposição do extremo mínimo incluindo o vínculo de densidade eletrônica dada na equação [7.60](#). Com isso, as equações são obtidas como se mostram a seguir:

$$\int \left( \frac{d}{d\rho(\mathbf{r})} \left( E(\rho(\mathbf{r})) - \beta \left[ \int \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} - N \right] \right) \right) = 0, \quad (7.63)$$

$$\int \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' + V_{XC}(\rho(\mathbf{r})) - \beta \right) d\rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = 0. \quad (7.64)$$

sendo que  $\beta$  é um multiplicador de Lagrange que corresponde ao potencial químico do sistema. Desta forma, a solução da equação [7.64](#) deve ser uma única densidade de carga dentre um conjunto de possíveis densidades. Dada a densidade de carga exata para o estado fundamental, é possível garantir a energia que corresponde ao estado fundamental do sistema. Assim, é possível resolver a equação [7.64](#) adaptando-a para equação de Schrödinger para o caso de um problema monoelétrônico. Sendo que o método de solução é iterativo semelhante ao método de Hartree e Hartree-Fock. Na equação abaixo, está apresentado o hamiltoniano que compete ao problema monoelétrônico adaptado à equação de KS:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{KS} \right) \psi_i = \epsilon \psi_i \quad (7.65)$$

ou

$$\hat{H}^{KS} \psi_i = \varepsilon \psi_i, \quad (7.66)$$

onde que  $V^{KS} = v^{KS}[\rho(\mathbf{r})]$  é denominado de potencial efetivo de Khon-Sham. O potencial efetivo de Khon-Sham apresenta dependência explícita da densidade eletrônica. Dito isso, o potencial efetivo de Khon-Sham pode ser escrito como se apresenta na equação [7.67](#):

$$v^{KS}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2}\nabla^2 + U(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{XC}(\rho(\mathbf{r})). \quad (7.67)$$

O termo de troca e correlação  $V_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$  presente no potencial efetivo de Khon-Sham não possui solução analítica. Neste caso, pode-se aplicar maneiras aproximadas para calcular o termo de troca e correlação. Dentre elas, podemos destacar os modelos de aproximações denominadas de aproximações de local de densidade (do inglês: *Local Density Approximation-LDA*) e de aproximações de generalizadas de gradientes (do inglês: *Generalized Gradient Approximation-GGA*). Através destas aproximações, é possível estabelecer um método iterativo de cálculo ou cálculo de campo autoconsistente (SCF) para resolver a equação de Khon-Sham. Este método, está descrito brevemente a seguir:

1. Inicia com uma densidade;
2. Aplica no potencial efetivo de Kohn e Sham ( $v^{KS}$ );
3. Resolve a equação de kohn-Sham;
4. Retira uma possível energia mínima  $\varepsilon$ ;
5. Obtêm o possível estado fundamental  $\psi_i$ ;
6. Calcula outra densidade, se for igual a inicial, converge;
7. Se não, inicia o ciclo com outra densidade;
8. Repete os passos até convergir.

## 7.5 Método do pseudopotencial

O método do pseudopotencial é uma forma de expressar a contribuição energética dos estados eletrônicos do core de sistemas atômicos. Os estados eletrônicos do core não contribuem em ligações químicas, em outras palavras, os elétrons estão fortemente ligados ao núcleo e se mostram inertes ao processo de sobreposição de estados eletrônicos para formarem ligações químicas. Por outro lado, os elétrons da camada de valência não são inertes quimicamente. Os

elétrons da camada de valência possuem estados com maiores energias. Estes elétrons mais externos contribuem nas construções das ligações químicas covalentes. No entanto, resolver um problema eletrônico considerando apenas os estados eletrônicos da camada de valência, seria uma aproximação sem a correção adequada para energia total do átomo. Neste sentido, para compreender mais sobre essa aproximação, faremos um breve comentário sobre a construção de pseudopotenciais usando uma função de base de ondas planas.

O método consiste, inicialmente, em escrever um operador que projeta os orbitais de core  $|\psi_j\rangle$  do sistema. Nesta parte, usaremos a notação de Dirac para descrever as funções de ondas planas e os operadores para facilitar nossas descrições futuras. Deste modo, vamos considerar o operador projeção para os orbitais do core  $|\psi_j\rangle$  dado pela equação a seguir:

$$\hat{P} = \sum_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j|. \quad (7.68)$$

Através da equação 7.68 podemos escrever uma base de ondas planas ortogonalizáveis (OPW) como se mostra a seguir:

$$|N\rangle_{OPW} = (1 - \hat{P})|N\rangle = |N\rangle - \sum_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j|N\rangle. \quad (7.69)$$

Sendo que para esta construção a base  $|N\rangle_{OPW}$  devem ser ortogonal aos estados eletrônicos do core  $|\psi_j\rangle$ , ou seja:

$$\langle\psi_j|N\rangle_{OPW} = 0. \quad (7.70)$$

Desta forma, podemos construir um de estado eletrônico como combinação linear de OPW, dado por:

$$|\phi\rangle = (1 - \hat{P}) \sum_N C_N |N\rangle. \quad (7.71)$$

Como já garantimos que a base  $|\phi\rangle$  é completa e linearmente independente com base na equação 7.70. Assim, podemos aplicar na equação de Schrödinger:

$$\hat{H}(1 - \hat{P}) \sum_N C_N |N\rangle = \varepsilon(1 - \hat{P}) \sum_N C_N |N\rangle \quad (7.72)$$

ou

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V(\mathbf{r})\right) (1 - \hat{P}) \sum_N C_N |N\rangle = \varepsilon(1 - \hat{P}) \sum_N C_N |N\rangle, \quad (7.73)$$

sendo que  $V(\mathbf{r})$  é o potencial do cristal.

Para resolver a equação 7.72 devemos substituir o operador dado na equação 7.68. E com ações e substituições matemáticas não tão complexas, a equação 7.73 pode ser reconstruída e apresentada desta maneira:



$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + V(\mathbf{r}) + \sum_j (\varepsilon - \varepsilon_j) |\psi_j\rangle\langle\psi_j| \right) |N\rangle = \varepsilon |N\rangle, \quad (7.74)$$

ou

$$\left( \hat{H} + \sum_j (\varepsilon - \varepsilon_j) |\psi_j\rangle\langle\psi_j| \right) |N\rangle = \varepsilon |N\rangle. \quad (7.75)$$

Sendo que  $\varepsilon$  são autoenergias da expansão OPW e  $\varepsilon_j$  são autoenergias dos estados do core.

A partir deste ponto, devemos acrescentar a existência de uma potencial dito repulsivo que é mostrado através do segundo termo do lado esquerdo da equação 7.74. Expresso de outra forma:

$$\hat{V}_R = \sum_j (\varepsilon - \varepsilon_j) |\psi_j\rangle\langle\psi_j|. \quad (7.76)$$

Então, de 7.71 segue que:

$$(\hat{H} + \hat{V}_R) |N\rangle = \varepsilon |N\rangle. \quad (7.77)$$

Ainda da equação 7.71 e tomando por base a equação 7.77, podemos escrever a seguinte função:

$$|\phi\rangle = (1 - \hat{P}) |\phi^{PS}\rangle. \quad (7.78)$$

Nesta nova construção apresentada na equação 7.78 temos a parte da função  $|\phi^{PS}\rangle$  denominada de pseudofunção. Esta função apresenta um comportamento suave no entorno em regiões próximas ao raio de corte do core.

Então, podemos reescrever a equação 7.77 acrescentado os autoestados da parte suave de  $|\phi\rangle$  já que os autovalores de energia dos estados do caroço contribuem em  $\varepsilon$ . Assim, temos que:

$$(\hat{H} + \hat{V}_R) |\phi^{PS}\rangle = \varepsilon |\phi^{PS}\rangle. \quad (7.79)$$

Escrevendo  $\hat{H} = -\frac{\nabla^2}{2} + V(\mathbf{r})$  na sua forma extensa na equação 7.79, podemos reconstruir o potencial  $V(\mathbf{r})$  usando a equação 7.79, ou seja:

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{PS} \right) |\phi^{PS}\rangle = \varepsilon |\phi^{PS}\rangle \quad (7.80)$$

onde que  $\hat{V}_{PS} = \hat{V}(\mathbf{r}) + \hat{V}_R$  é o pseudopotencial e  $\varepsilon$  é o autovalor de energia correspondente à pseudofunção  $|\phi^{PS}\rangle$ .

Existem algumas maneiras de se construir o pseudopotencial. E dentre essas maneiras podemos destacar os pseudopotenciais empíricos, os quais são construídos por meio de parâmetros ajustáveis que sejam capazes de reproduzir dados experimentais. Outros pseudopotenciais, como pseudopotenciais *ab initio* são obtidos através da solução atômica da equação de Schrödinger. E dentre estes casos, podemos considerar os pseudopotenciais de norma con-

servada. E para este caso vamos considerar o caso da equação de Schödinger inversa para o problema de íon livre (sendo  $V(\mathbf{r}) = 0$  da equação [7.73](#)) incluindo o pseudopotencial. Desta forma, temos a equação de Schödinger com a parte radial apenas em coordenadas atômicas

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{PS}^l(r) \right\} F_{PS,l}(r) = F_{PS,l}(r) \varepsilon_l. \quad (7.81)$$

Invertendo os termos da equação [7.81](#), obtemos:

$$V_{PS}^l(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2} \frac{F_{PS,l}''(r)}{F_{PS,l}(r)}. \quad (7.82)$$

Sendo que  $V_{PS}^l$  é componente do pseudopotencial dado pelo valor do número quântico  $l$  e  $\varepsilon_l$  é o autovalor de energia de valência para o número quântico do orbital  $l$  adotado. E  $F_{PS,l}(r)$  é uma pseudofunção e sua segunda derivada dado por  $F_{PS,l}''(r)$ .

Construir as pseudofunções do tipo  $F_{PS,l}(r)$  é passo inicial para se determinar os pseudopotenciais de norma conservada apresentam. Desta forma, para construí-los adequadamente, é necessário seguir alguns critérios como os que estão listados a seguir:

- Os autovalores de energia para os estados de valência do átomo devem ser iguais aos autovalores de energia obtidos por meio do pseudo potencial.
- As soluções para as autofunções são obtidas através do pseudopotencial. Estas funções devem apresentar comportamentos iguais em regiões onde que  $r > r_c$ .
- As integrais para as densidades de carga das soluções de autofunções obtidas do pseudopotencial, variam de 0 a  $r$ , onde que  $r > r_c$ . Nesta região, as densidades obtidas através do pseudopotencial devem ser iguais às densidades de carga obtidas das autofunções exatas do átomo.
- A derivada logarítmica da pseudofunção deve convergir para função de onda exata do átomo para limites em  $r > r_c$ .

## 7.6 Sistemas periódicos: uma breve consideração

A estrutura da matéria macroscópica é construída pela combinação de átomos a partir de um estado quântico de menor energia. Sabemos que a matéria está presente na sua forma sólida, além dos outros estados da matéria. Materiais sólidos podem ser compreendidos pelo organização regular de um grupo de átomos que estão ligados quimicamente. As ligações químicas podem ser ligações covalentes, metálicas ou iônicas. Materiais sólidos com essa característica de construção espacial simétrica a partir de uma unidade básica de certos gru-

pos de átomos para formar uma rede infinita, são denominados cristais ou estrutura cristalina [163, 167].

Existem na natureza diversos cristais que apresentam propriedades físicas interessantes para pesquisadores. Essas propriedades vão desde propriedades elétricas, mecânicas até magnéticas. A propriedade elétrica, por exemplo, está relacionada com a mobilidade eletrônica em estruturas cristalinas. Através do grau de mobilidade dos elétrons, é possível classificar os cristais como condutores, semicondutores ou isolantes.

Quando os átomos se agrupam para formar sólidos, surgem níveis de energias através da sobreposição das autofunções dos átomos. Esses níveis formam bandas de energias. As bandas são níveis discretos de energia que são preenchidos por elétrons do menor nível energético até o maior nível energético acessível. Porém, nem todos os níveis podem ser preenchidos. Existirão níveis desocupados por elétrons. Entre os níveis ocupados e desocupados podem surgir lacunas energéticas. Essas lacunas são regiões proibidas para os elétrons, no entanto, os elétrons podem tunelar essas regiões até o próximo nível que passará a ocupar, isso acontece, por exemplo, quando o sistema é submetido a uma perturbação, ou não. Essa lacuna equivale a uma diferença energética entre o maior nível ocupado e o menor nível desocupado. Essa diferença é denominada de *gap* eletrônico. Através dos valores de *gaps* eletrônicos, que tipos de sólidos podem ser incluídos em grupos de materiais com propriedades de condutor, semicondutor ou isolante.

### 7.7 Número de pontos no espaço recíproco

A zona de Brillouin pode ser constituída de pontos discretos, ao invés de pontos fixos, é possível produzir mais pontos dentro da zona de Brillouin obedecendo a simetria da célula no espaço recíproco para avaliar melhor propriedades eletrônicas de cristais como densidade de estados, estrutura de bandas entre outros.

A avaliação das propriedades eletrônicas é feita por meio da integração de funções sobre a zona de Brillouin através da soma que usam alguns pontos que estão na zona de Brillouin. A quantidade de pontos reflete uma melhor análise nos resultados, por isso quanto maior for o número de pontos, mais relevante são as medidas das propriedades do sistema. No entanto, alguns fatores devem ser avaliados quando for apresentado uma amostragem de pontos da zona de Brillouin escolhida, por exemplo:

- O tamanho da célula unitária do cristal no espaço real pode implicar no tamanho da célula no espaço recíproco. Se a célula no espaço real tem grandes dimensões, então ela terá dimensões pequenas no espaço recíproco. Isso implica em poucos pontos de integração na zona de Brillouin.

- Outras zonas de Brillouin também ser avaliadas para estudo de propriedades, no entanto a zona irreduzível de Brillouin é preferível para analisar propriedades do sistema. Portanto, amostragem de pontos discretos dentro do zona de Brillouin irreduzível é o necessário.
- Pontos dentro da Zona de Brillouin são essenciais para verificação de propriedades dos sistemas, porém alguns pontos devem ser evitados por conta de possíveis erros nas análises de propriedades dos sistemas. Neste caso, o ponto  $\Gamma$  e os pontos que estão no contorno na zona de Brillouin.

Para compreender como são criados os pontos para integração dentro da zona de Brillouin, iremos apresentar de forma resumida o esquema proposto por Monkhorst e Pack [168] que é um das maneiras mais utilizadas. Para o caso de três dimensões, a formula para produzir o número de pontos é:

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_j^3 \frac{2n_j - N_j - 1}{2N_j} K_j. \quad (7.83)$$

Sendo que  $K_j$  são os vetores do espaço recíproco,  $N_j > 0$  é um número inteiro e a quantidade de pontos que serão projetados ao longo da direção  $j$  e  $n_j = 1, 2, \dots, N_j$ . Este método apresenta vantagens como:

- O conjunto de pontos uniforme são gerados por uma fórmula acessível dada em [7.83].
- A fórmula [7.83] é aplicável para qualquer sistema.
- O método evita pontos de alta simetria como o ponto  $\Gamma$  e os pontos de contorno de zona de Brillouin.

Para exemplificar, vamos considerar uma rede quadrada com parâmetro de rede  $c$  onde seus vetores de rede do espaço recíproco são:

$$K_1 = \left( \frac{2\pi}{c} \hat{x} \right) \quad (7.84)$$

e

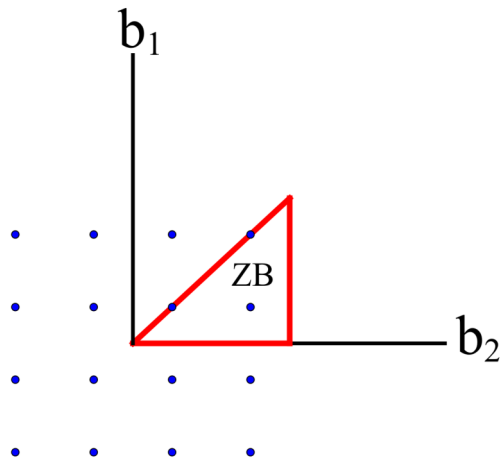
$$K_2 = \left( \frac{2\pi}{c} \hat{y} \right). \quad (7.85)$$

Podemos criar uma amostragem de  $4 \times 4$  pontos para este exemplo. Para isso,  $N_1 = N_2 = 4$ . Empregando a equação [7.83], obtemos:

$$\mathbf{k}_{n_1, n_2} = \left( \frac{2n_1 - 5}{8} \hat{x} + \frac{2n_2 - 5}{8} \hat{y} \right). \quad (7.86)$$

Então com  $n_1$  e  $n_2$  variando de 1 até 4, podemos obter 16 pontos de amostragem dentro da zona Brillouin para uma rede quadrada de parâmetro de rede  $c$ . Para descrever melhor, temos a Figura 19 para visualização da rede e dos pontos construídos.

Figura 19 – Amostragem de pontos no espaço recíproco de uma célula quadrada. As bolas de cor azul indicam os pontos especiais. O triângulo na cor vermelho representa a primeira zona de Brillouin (ZB).



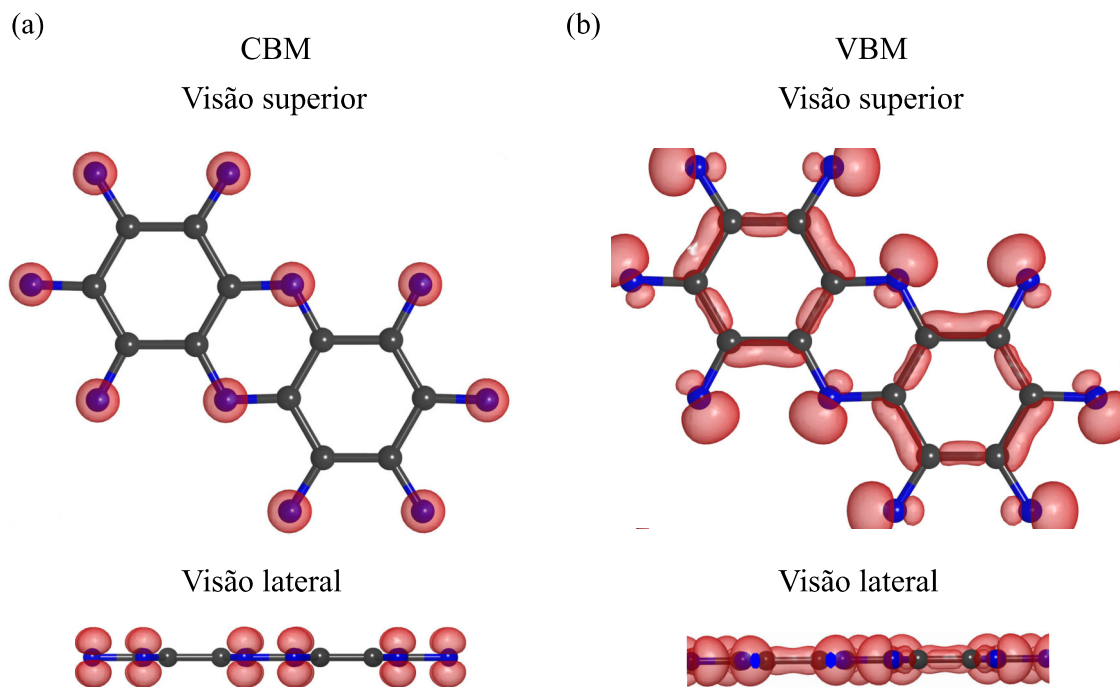
Fonte: Figura elaborada pelo autor.

## 8 DADOS ELETRÔNICOS E ESTRUTURAIS

Neste apêndice, estão presentes informações adicionais das estruturas  $C_2N$ , NAAs e *Gaba-*, *Glu-* $C_2N$ . Este material serve como apoio para auxiliar as discussões desenvolvidas no Capítulo 4. Neste sentido, este material possui informações de dados estruturais e eletrônicos. Estes dados serão abordados tendo por base as Figuras 20 e 21, como também a Tabela 2 de dados geométricos.

Nas Figuras 20 (a) e (b) estão mostradas as funções de onda CBM e VBM no ponto  $\Gamma$  para a superfície de  $C_2N-h2D$ . A CBM é formada pelos estados  $\pi$  que possuem contribuições dos orbitais  $p_z$  fracamente hibridizados. Estes estados estão posicionados perpendicularmente à superfície (visão lateral da Figura 20 (a)) e se mostram altamente localizados nos átomos de nitrogênio. Esses estados estão dispostos nos átomos de nitrogênio que formam os anéis de pirazina e nos átomos de nitrogênio que circundam o poro (visão superior da Figura 20 (b)). Além disso, demonstram aspectos de simetria pontual que implicam consideravelmente em níveis de energia degenerados. Isso resulta em bandas *flat* no entorno de 1,75 eV ao longo de  $\Gamma \rightarrow M$  como pode ser observado na Figura 8 (c).

Figura 20 – (a) e (b) são as funções de onda CBM e VBM da superfície do  $C_2N$  isolado. O isovalor é  $0,05 e\text{\AA}^{-3}$ .



Fonte: elaboradas pelo autor.

A VBM é composta por orbitais ( $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$ ) altamente hibridizados ( $sp^2$ ). Estas

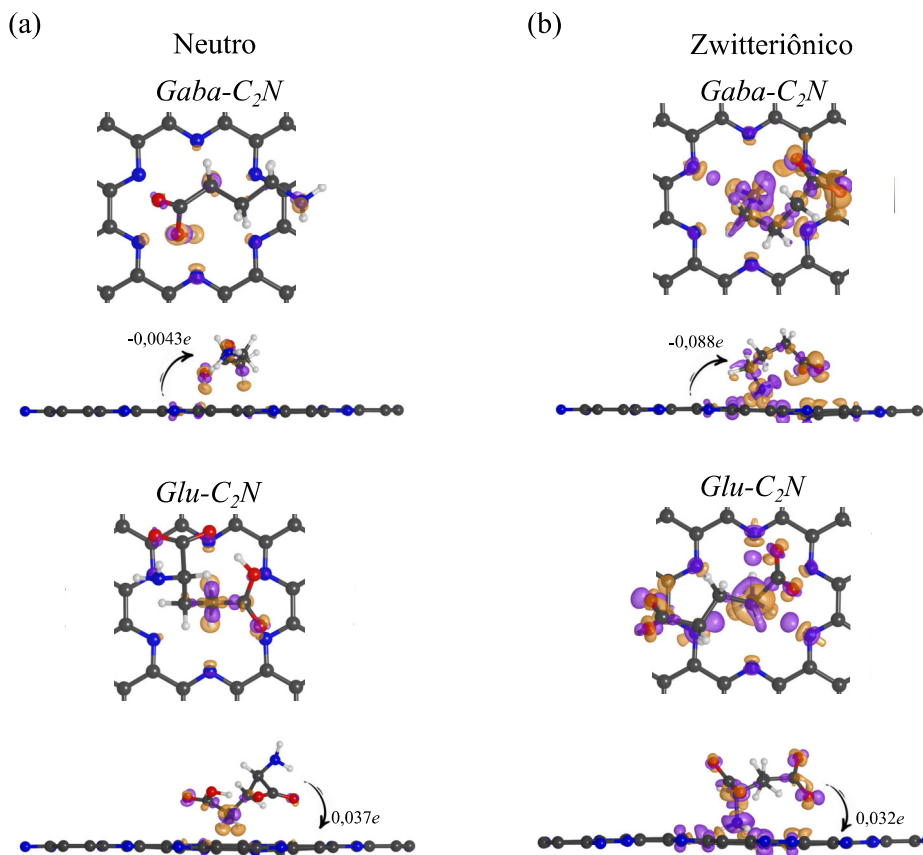
hibridizações formam as ligações covalentes  $\sigma$ : carbono-carbono (C–C) e carbono-nitrogênio (C–N). Estas ligações contribuem bastante nos níveis de energia dispersivos inferiores à VBM. Além disso, são bastante rígidas e responsáveis pela estabilidade estrutural bidimensional do  $C_2N$ . Por outro lado, é possível notar que estados de hibridização  $sp^2$  não ligados estão presentes nos átomos de nitrogênio (visão superior da Figura 20 (b)). Estes estados apresentam comportamento planar e estão bem localizados nos átomos de nitrogênio indicando, mais uma vez, simetria posicional, levando à degenerescência em níveis de energia. Este espectro energético pode ser visto exatamente nas proximidades do ponto  $\Gamma$  no entorno de 0 eV (Figura 8 (c)).

As superfícies de densidade de carga estão apresentadas nas Figuras 21(a) e (b) para as conformações *Gaba*-, *Glu*- $C_2N$  neutra e zwitteriônica, respectivamente. As isosuperfícies de cor roxo e laranja indicam regiões de acúmulo (carga negativa) e falta de elétrons (carga positiva), respectivamente. A representação da densidade de carga para o sistema *Gaba*- $C_2N$  em conformação neutra mostra uma redistribuição balanceada de carga negativa e positiva no grupo carboxílico da molécula *Gaba* que está sobre a superfície central do poro. Podemos observar que no capítulo 4 que a molécula *Gaba* se mostra mais favorável para doar carga. Entretanto, nesta configuração ocorre a doação de carga da superfície de  $C_2N$  (átomos de nitrogênio do poro) para o grupo  $-COOH$  onde se encontra o nível energético de fronteira LUMO. Curiosamente, este aspecto doador da superfície  $C_2N$  se repete para conformação *Gaba*- $C_2N$  zwitteriônica. Neste caso, duas linhas radiais de carga (positiva e negativa) indicam interação eletrostática entre os átomos de hidrogênio do grupo  $-NH_3$  com os átomos de nitrogênio do poro da superfície. Além disso, há uma forte interação intramolecular entre os grupo  $-NH_3$  e  $-COO^-$  dada por uma ligação de hidrogênio ( $NH_3 \cdots O1 \approx 1.63$ ) devido ao momento de polo que surge com a redistribuição carga dando o aspecto torcido à molécula sobre a superfície de  $C_2N$ . Assim, a forte afinidade eletrônica do grupo  $-COO^-$  agindo sobre a região do poro, deixa os átomos de carbono com carga positiva tornando a molécula *Gaba* uma boa aceitadora de carga.

Seguindo para as conformações *Glu*- $C_2N$  neutra e zwitteriônica, pode-se notar que a organização de carga intramolecular acomoda cargas com diferentes concentrações na região da cadeia lateral da molécula *Glu*. A conformação *Glu*- $C_2N$  neutra a molécula se mostra torcida sobre a superfície. Este aspecto é definido por uma ligação de hidrogênio ( $COOH \cdots O3 \approx 1.64$ ) entre o grupo carbonila ( $-COO^-$ ) e o grupo carboxílico ( $-COOH$ ) da cadeia lateral. A região dos grupos  $-COO^-$  e  $-COOH$  é bastante eletronegativa, inclusive no Capítulo 4 foi comentado que o nível de energia de fronteira LUMO para esta molécula está localizado na cadeia lateral, sendo um forte indicativo da capacidade aceitadora de elétrons. Entretanto, a conformação energética mais favorável revela que átomo de carbono central da cadeia lateral apresenta uma região de carga positiva indicando o aspecto doador de carga para a molécula *Glu*. No estado de



Figura 21 – Isosuperfície de densidade de carga das conformações *Gaba-* e *Glu-C<sub>2</sub>N* (a) neutra e (b) Zwitteriônica. O isovalor é  $0,003 e\text{Å}^{-3}$ .



Fonte: elaboradas pelo autor.

conformação *Glu-C<sub>2</sub>N* zwitteriônica, a molécula *Glu* demonstra uma forma de distribuição de carga difundida em locais específicos como no grupo  $-\text{COO}^-$  da cadeia lateral, assim como nos grupos  $-\text{NH}_3$  e  $-\text{COO}^-$  não ligados à cadeia lateral e que estão localizados sobre a superfície do poro. A interação eletrostática dos átomos do poro é observada entre o grupo  $-\text{NH}_3$  e os átomos de nitrogênio do poro através de linhas de carga (positiva e negativa) radiais. É possível notar que cadeia lateral está torcida e disposta sobre a superfície do poro. Nesta configuração, o grupo  $-\text{COO}^-$  interage localmente com os átomos de carbono do poro deixando este local parcialmente positivo. Por outro lado, os átomos de nitrogênio no poro demonstram mais aspectos de carga negativa devido à proximidade dos grupos  $-\text{NH}_3$  e  $-\text{COO}^-$  não ligados à cadeia lateral da molécula *Glu*. Estes grupos exibem níveis energéticos ocupados inferiores ao maior nível HOMO da cadeia lateral (rever a Figura 7). Deste modo, a localização destes grupos na região central do poro revela novamente o caráter doador da molécula *Glu* mostrando uma diferença sutil da ordem de  $0,005e$  entre as conformações neutra e zwitteriônica, respectivamente.

Dados estruturais como comprimento de ligação e ângulos diedros ou ângulos de torção estão apresentados na Tabela 2. Os dados geométricos dos sistemas NAAs e NAAs-

$C_2N$  foram anotados para uma análise comparativa entre os estados energéticos estáveis não interagentes (NAAs neutros em fase gás) e interagentes (NNAAs- $C_2N$  nos estados químicos neutro e zwitteriônico). Na Tabela 2, as colunas separam os dados geométricos das estruturas na seguinte ordem: NAAs (Em fase gás)-NAAs- $C_2N$ (Neutro)-NAAs- $C_2N$ (Zwitteriônico). Para representar as ligações e os ângulos de torção, foram utilizadas as identificações atômicas de cada NAAs isolados que estão apresentados na Figura 7 do Capítulo 4.

A molécula *Gly* apresenta quatro comprimentos de ligações covalentes entre os átomos de Oxigênio, Nitrogênio e Carbono. As organizações destas ligações em toda a molécula formam dois ângulos de torção. No grupo  $-COOH$  da molécula *Gly* existem duas ligações oxigênio-carbono. Podemos notar que as ligações simples ( $O1-C1$ ) conservam o mesmo valor de 1,35 Å do estado químico neutro isolado para as conformações *Gly-C<sub>2</sub>N* neutro e zwitteriônico. Para a ligação dupla oxigênio-carbono ( $O2-C1$ ), uma sutil diferença de no máximo de 0,05 Å é ocorrida para estabilidade da conformação *Gly-C<sub>2</sub>N* zwitteriônica sobre a superfície de  $C_2N$ . Além disso, a ligação carbono-carbono nesta molécula apresenta o valor mínimo de 1,54 Å para *Gly-C<sub>2</sub>N* neutro e valor máximo de 1,56 Å para *Gly-C<sub>2</sub>N* zwitteriônico. Podemos observar que a ligação carbono-carbono desta molécula não sofre mudanças fortes quando comparada com a molécula *Gly* neutro (isolado). A ligação carbono-nitrogênio ( $C2-N$ ) mostra um aumento de 0,02 Å para a conformação *Gly-C<sub>2</sub>N* zwitteriônico quando comparado com os casos *Gly* neutro (isolado) e *Gly-C<sub>2</sub>N* neutro. Esta pequena mudança pode ser compreendida através da presença de mais um hidrogênio no grupo amina ( $NH_3$ ) e das ligações de hidrogênio com os átomos de nitrogênio do poro da superfície de  $C_2N$ . Além disso, os ângulos diedros se mostram aproximadamente uniformes para os casos *Gly* neutro (isolado) e *Gly-C<sub>2</sub>N* neutro onde que se observa uma pequena mudança de  $\approx 2^\circ$  para ângulo  $O2-C1-C2-N$  do sistema *Gly-C<sub>2</sub>N* neutro. Esta pequena variação está relacionada com a interação eletrostática ocorrida entre o grupo amina e o átomo de nitrogênio do poro e a distância intermolecular de 1,93 Å ( $NH_2 \cdots N'$ ). Uma representação da densidade de carga pode ser revisitada na Figura 10 (a). Uma importante consideração para este fato é a redistribuição de carga intramolecular da molécula *Gly* preservando o momento de dipolo paralelo à superfície de  $C_2N$  e mantendo o mesmo aspecto estrutural observado no caso *Gly* neutro (isolado) (rever Figura 7 (a)). Entretanto, na conformação *Gly-C<sub>2</sub>N* zwitteriônica, os ângulos  $O1-C1-C2-N$  e  $O2-C1-C2-N$  possuem valores relativamente próximos. Este resultado é obtido devido à rotação grupo funcional carbonila ( $-COO^-$ ) que se mostra ligeiramente planar e paralelo à superfície de  $C_2N$ . Neste caso, o grupo amina( $NH_3$ ) que está parcialmente perpendicular ao centro do poro (rever Figura 7 (b)) rearranja uma distribuição de carga com o grupo  $-COO^-$ , de tal forma que o momento de dipolo da molécula *Gly* pode estar ligeiramente inclinado em direção ao centro do poro.

Tabela 2: Comprimentos de ligação (Å) e ângulos diedros para os casos: moléculas NAAs (*Gly*, *Gaba* e *Glu*) e sistemas NAAs-C<sub>2</sub>N (*Gly*-, *Gaba*- e *Glu*-C<sub>2</sub>N)

	Rótulo	Molécula	Sistema	
		NAAs	NAAs-C <sub>2</sub> N	
		Em fase gás	Neutro	Zwitteriônico
<i>Gly</i>	Ligação			
	O1-C1	1,35	1,35	1,35
	O2-C1	1,22	1,23	1,27
	C1-C2	1,55	1,54	1,56
	C2-N	1,47	1,47	1,48
	Ângulo			
O1-C1-C2-N	5,79	5,79	88,41	
O2-C1-C2-N	174,94	176,99	83,99	
<i>Gaba</i>	Ligação			
	O1-C1	1,35	1,37	1,29
	O2-C2	1,23	1,22	1,27
	C1-C2	1,54	1,52	1,54
	C2-C3	1,54	1,54	1,54
	C3-C4	1,54	1,54	1,54
	C4-N	1,48	1,46	1,48
	Ângulo			
	O1-C1-C2-C3	42,27	63,88	80,52
	O2-C1-C2-C3	139,74	113,37	95,89
C1-C2-C3-C4	80,90	167,50	66,73	
C2-C3-C4-N	70,86	166,69	68,47	
<i>Glu</i>	Ligação			
	O1-C1	1,34	1,25	1,26
	O2-C2	1,23	1,23	1,25
	C1-C2	1,55	1,75	1,63
	C2-C3	1,53	1,54	1,54
	C3-C4	1,47	1,40	1,48
	C2-N	1,52	1,54	1,53
	C3-C4	1,26	1,36	1,27
	C4-C5	1,63	1,52	1,59
	C5-O3	1,26	1,36	1,27
	C5-O4	1,25	1,23	1,25
	Ângulo			
	O1-C1-C2-C3	139,95	80,13	80,99
	O2-C1-C2-C3	40,94	99,09	97,04
C3-C4-C5-C4	45,02	93,23	56,67	
C3-C4-C5-O4	136,59	85,46	124,27	

A molécula *Gaba* apresenta exatamente cinco ligações covalentes e quadro ângulos diedros. Diferente da molécula *Gly*, a molécula *Gaba* apresenta uma cadeia linear com os grupos carboxila e amina em extremidades opostas. Neste caso, as ligações covalentes oxigênio-carbono simples (O1-C1) e duplas (O2-C2) mostram ligeiras mudanças de baixo volar. Consi-

derando a ligação O1–C1, tem-se um aumento máximo de 0,02 Å (*Gaba*-C<sub>2</sub>N neutro) e redução de 0,06 Å (*Gaba*-C<sub>2</sub>N zwitteriônico). Enquanto que para a ligação O2–C2, ocorre uma pequena redução de 0,01 Å (*Gaba*-C<sub>2</sub>N neutro) e um leve aumento de 0,04 Å (*Gaba*-C<sub>2</sub>N zwitteriônico). Interessantemente, as ligações carbono-carbono se mantêm uniformes em seus valores, com exceção apenas da ligação C3–C4 que exibe uma leve redução aproximada de 0,02 Å para o caso *Gaba*-C<sub>2</sub>N neutro. Este mesmo comportamento também é observado para a ligação C4–N. Este resultado prévio para uniformidade dos comprimentos das ligações carbono-carbono está relacionado com a localização bem comportada das nuvens eletrônicas dos átomos de carbono nesta região da molécula. Esta afirmação fica evidente quando se observa as Figuras 21 (a) e (b) dos sistemas *Gaba*-C<sub>2</sub>N neutro e zwitteriônico. Diferente da molécula *Gly*, os quatro ângulos diedros da molécula *Gaba* exibem grandes mudanças para os casos *Gaba*-C<sub>2</sub>N (neutro e zwitteriônico). Dentre eles, podemos destacar alguns valores que estão relacionados com os grupos carboxila e amina. Nestes casos, estão presentes um aumento máximo e uma redução mínima de  $\approx 38,2^\circ$  e  $2,4^\circ$  para os ângulos O1–C1–C2–C3 e C2–C3–C4–N (*Gaba*-C<sub>2</sub>N zwitteriônico), respectivamente. Estas mudanças acontecem devido às rotações dos grupos amina e carboxila para realizar uma ligação intramolecular de hidrogênio (O1H...N  $\approx 1.63$ ) como pode ser observado novamente na Figura 21 (b) (*Gaba*-C<sub>2</sub>N zwitteriônico). Além disso, podemos observar que seu momento de dipolo se comporta semelhantemente ao caso *Gly*-C<sub>2</sub>N zwitteriônico. No sistema *Gaba*-C<sub>2</sub>N neutro, a molécula *Gaba* apresenta aspecto estrutural linear sobre a superfície C<sub>2</sub>N (Figura 21 (a)). Neste sistema, vemos que a interação intramolecular, que existia entre o grupo amina e carboxila no seu estado químico neutro isolado (rever a Figura 7 (b)), é desfeita como pode ser observado nas modificações dos ângulos diedros O1–C1–C2–C3 (aumenta  $\approx 21,6^\circ$ ), O2–C1–C2–C3 (diminui  $\approx 26,4^\circ$ ) e C2–C3–C4–N (aumenta  $\approx 95,8^\circ$ ). As mudanças nos valores destes ângulos indicam que os grupos carboxila e amina realizarão rotações redistribuindo sua população eletrônica.

A molécula *Glu* apresenta característica estrutural diferente das moléculas anteriores. O aminoácido *Glu* possui uma cadeia lateral longa ligada ao carbono alpha ou carbono quiral além dos grupos funcionais amina e carboxíla (rever a Figura 7 (c)). Esta cadeia é carregada negativamente devido à presença do grupo carbonila (–COO<sup>–</sup>). Além disso, a cadeia lateral torna a molécula *Glu* maior e mais complexa quando comparada com os aminoácidos *Gly* e *Gaba*. Para a molécula *Glu* são encontradas dez ligações covalentes e quatro ângulos diedros. As ligações oxigênio-carbono estão distribuídas entre os grupos carboxila e carbonila. As ligações oxigênio-carbono no grupo carboxila são simples (O1–C1) e dupla (O2–C2). No grupo carbonila, as ligações oxigênio-carbono apresentam um estado intermediário entre simples e dupla (C5–O3/C5–O4), pois possuem um efeito ressonante por partilhar um elétron. No sistema *Glu*-C<sub>2</sub>N neutro, pequenas variações são observadas o para as ligações nas ligações

O1–C1 do grupo carboxila (reduziu  $\approx 0,09$  Å) e C5–O3 (aumentou  $\approx 0,10$  Å), C5–O4 (reduziu  $\approx 0,02$  Å) do grupo carbonila. Estas modificações estão relacionadas com a interação intramolecular ( $\text{COOH}\cdots\text{O3} \approx 1,64$ ) formada entre os grupos carboxila e carbonila. Estes dois grupos possuem forte afinidade eletrônica. Por outro lado, no sistema *Glu*-C<sub>2</sub>N zwitteriônico todas as ligações O1–C1, O2–C2, C5–O3 e C5–O4 mostram uma uniformidade nos comprimentos com leves variações no máximo de 0,02 Å (em módulo). Por outro lado, a ligação carbono-nitrogênio apresenta apenas um leve acréscimo de 0,01 Å para estado protonado do grupo amina (NH<sub>3</sub>) no sistema *Glu*-C<sub>2</sub>N zwitteriônico (observar novamente a Figura 21 (b)). As ligações carbono-carbono apresentam variações mínima de 0,01 e máxima de 0,10 Å (em módulo) entre os sistemas *Glu*-C<sub>2</sub>N neutro e zwitteriônico depois de interagir com a monocamada de C<sub>2</sub>N. A acomodação das nuvens eletrônicas nos átomos de carbono sofrem flutuações devido à forte interação elétron-elétron presente na cadeia lateral. Este comportamento eletrônico dá às ligações carbono-carbono certa flexibilidade. Este fato pode ser observado nas formas levemente torcidas que estão apresentadas nas Figuras 21 (a) e (b). Por outro lado, este comportamento não está presente nos casos *Gaba*-C<sub>2</sub>N neutro e zwitteriônico onde as ligações carbono-carbono se mostram mais rígidas. Nos grupos carboxila e carbonila é possível notar que os ângulos diedros O1–C1–C2–C3 e O2–C1–C2–C3 sofrem respectivas variações aproximadas entre ambos, sendo de  $\approx 58,2$  (*Glu*-C<sub>2</sub>N zwitteriônico) e  $59,0^\circ$  (*Glu*-C<sub>2</sub>N neutro). As rotações ocorridas pelo grupo carboxílico na presença da superfície de C<sub>2</sub>N apresentam um comportamento uniforme. Entretanto, o grupo carbonila exibe um valor mínimo ( $\approx 12,3^\circ$ ) e máximo ( $\approx 51,1^\circ$ ) dentre os sistemas *Glu*-C<sub>2</sub>N zwitteriônico e neutro, respectivamente. A forte eletronegatividade dos grupos carbonila e carboxílico associada à flexibilidade da cadeia lateral justifica os formatos torcidos da molécula *Glu* nos estados químicos neutro e zwitteriônico (observa as Figuras 21 (a) *Glu*-C<sub>2</sub>N e (b) *Glu*-C<sub>2</sub>N zwitteriônico). Estes comportamentos estruturais ficam evidentes quando observamos os diferentes valores do ângulo diedro C3–C4–C5–C4 de  $93,23^\circ$  indicando a forma estrutural aproximadamente perpendicular à superfície de C<sub>2</sub>N (visitar a Figura 21 (a) *Glu*-C<sub>2</sub>N neutro) e  $56,67^\circ$  mostrando o aspecto estrutural mais curvo (região menor que  $90^\circ$ ).

Tabela 3: Tempo de recuperação da monocamada de  $C_2N-h2D$  com os NAAs *Gly*, *Gaba* e *Glu* (neutro e zwitterionico) adsorvidos em fase gás no vácuo a 300 K e 500 K.

Estado químico	NAAs	t(s)
T=300 K	T=300 K	
Neutro	GLY (Neutro)	6,99E+05
	GABA (Neutro)	6,10E-02
	GLU (Neutro)	7,75E+08
Zwitteriônico	GLY (Zwitteriônico)	1,76E+05
	GABA (Zwitteriônico)	6,21E+12
	GLU (Zwitteriônico)	1,84E+12
T=500 K	T=500 K	
	GLY (Neutro)	5,09E-02
	GABA (Neutro)	2,96E-06
	GLU (Neutro)	3,42E+00
	GLY (Zwitteriônico)	2,22E-02
	GABA (Zwitteriônico)	7,51E+02
	GLU (Zwitteriônico)	3,62E+02

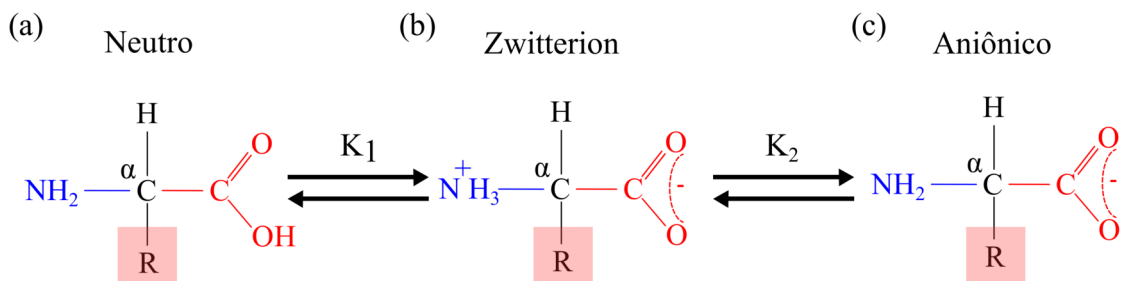
## ANEXO A – AMINOÁCIDOS

Os aminoácidos, em geral, são unidades moleculares que apresentam uma forma padrão. Basicamente, os aminoácidos apresentam uma forma estrutural que possui quatro elementos: o grupo carboxílico (COOH), o grupo amina (NH<sub>2</sub>), um radical (R) e um átomo de hidrogênio. Todos estes elementos estão ligados ao carbono central ou carbono  $\alpha$  ( $\alpha$ -C). Dependendo do estado químico dos grupos funcionais (COOH e NH<sub>2</sub>), uma molécula de aminoácido pode ser encontrada em três estados químicos possíveis como pode ser visto nas Figuras 22 (a), (b) e (c). Estas formas dependem do meio químico. Níveis de PH são características químicas determinantes no grau de dissociação de íons positivos (H<sup>+</sup>) dos grupos funcionais amina (NH<sub>2</sub>) e carboxílico (COOH) que podem sofrer protonação/desprotonação de íons H<sup>+</sup>. Por exemplo, a forma neutra vista na Figura 22 (a) é tipicamente obtida isolada em fase gás). A forma zwitteriônica (do alemão *zwitter* que significa híbrido) apresentada na Figura 22 (b), é encontrada quando ocorre o fenômeno de desprotonação e protonação, isso é explicado pela troca de íon positivo (H<sup>+</sup>) do grupo carboxílico para o grupo amina, podendo mostrar aspecto polarizado com carga positiva no átomo de nitrogênio (N) do grupo amina protonado (N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>) e com carga negativa no entorno dos átomos de oxigênio (O) do grupo carboxílico desprotonado (ou carboxilato/(COO<sup>-</sup>)). A forma molecular zwitteriônica dos aminoácidos são recorrentemente organizados em estruturas cristalinas e, além disso, os aminoácidos zwitteriônicos podem se mostrar estáveis em superfícies fracamente reativas. Para o caso aniônico mostrado na Figura 22 (c), acontece apenas a desprotonação do grupo a carboxilato/(COO<sup>-</sup>)) quando os aminoácidos interagem fortemente em ambientes químicos altamente reativos para quebrar ligações ou formar novas ligações, por exemplo, ligações peptídicas (tipos de ligações covalentes formadas por aminoácidos). Estas formas dos aminoácidos, na sua maioria, se mostram neutras com relação ao número da carga líquida ou residual (0 e), com exceção da forma aniônica que pode apresentar carga residual de -1,0 e, ou seja, é eletricamente carregada.

O radical R é formado por outras estruturas moleculares distintas sendo cadeias de carbono que podem possuir grupo carboxílico ou grupo amina como componentes de sua estrutura, ou anéis aromáticos de carbono. Estes tipos radicais exibem propriedades químicas que fazem os aminoácidos apresentarem diferentes comportamentos em hidrofobicidade, carga líquida e pH fisiológico (~ 7,4). Neste sentido, a polarizabilidade contida nos radicais (R) demonstram variações entre sistemas altamente polares ou hidrofílicos (solúveis em água) e altamente apolares ou hidrofóbicos (insolúveis em água). Com base nisso, os radicais (R) podem



Figura 22 – Estrutura geral dos aminoácidos associados à diferentes de constantes de dissociação iônica  $K_1$  e  $K_2$ . Em todos os tipos Neutro, Zwitterion e Aniônico, o grupo carboxílico/carboxilato ( $\text{COOH}/(\text{COO}^-)$ ) (em cor vermelho), o grupo amina (em cor azul) e o radical (R) (destacado pelo retângulo em cor rosa) estão ligados ao carbono central  $\alpha$ -C.

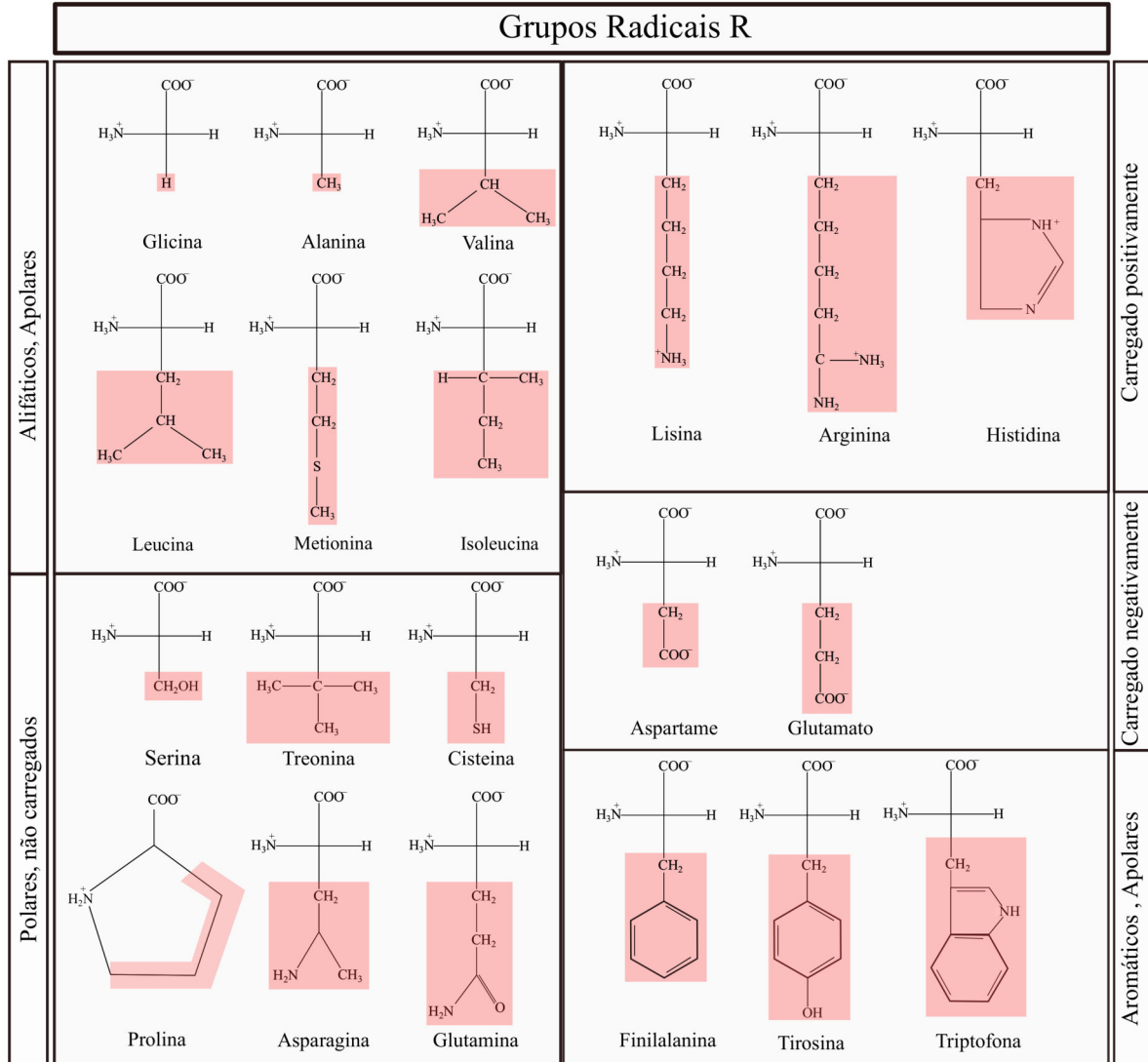


Fonte: Figura adaptada de [169].

formar 5 (cinco) classes de aminoácidos primários: alifáticos apolares, aromáticos (geralmente apolares), polares não carregados, carregados negativamente e carregados positivamente, como ilustrado da Figura 23, com 20 (vinte) tipos diferentes de aminoácidos. Estes aminoácidos possuem a importante capacidade de constituir ligações covalentes ou ligações peptídicas. Normalmente, nestas ligações a parte ácida ( $\text{COOH}$ ) do aminoácido liga-se com amina ( $\text{NH}_2$ ) de outro aminoácido criando cadeia de biomoléculas chamadas de peptídios e polipeptídios, liberando uma molécula de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) como produto para formar macromoléculas, por exemplo, proteínas. Do ponto de vista nutricional, os aminoácidos podem ainda ser classificados como essenciais (fenilalanina, metionina, valina, leucina, além de outros) que são obtidos pelo hábito alimentar, logo o organismo não sintetiza. E os não essenciais (glicina, serina, aspartato, arginina, glutamato e outros) que são sintetizados pelo organismo em ações metabólicas de células, por exemplo. Desta forma, os aminoácidos são amplamente importantes em funções fisiológicas de sistemas biológicos (células, tecidos e órgãos) servindo de base proteica de enzimas, anticorpos e outros. Além disso, individualmente, são elementos precursores de unidades moleculares biológicas menores como hormônios, neurotransmissores e nucleotídeos que auxiliam na regulação de células através de reações bioquímicas com efeitos longos e/ou curtos de duração.

Além disso, a unidade molecular dos aminoácidos podem demonstrar propriedades físicas relevantes. Por exemplo, o carbono  $\alpha$  pode se mostrar como ponto principal do eixo de simetria quiral. Quando quatro grupos moleculares diferentes estão ligados ao carbono  $\alpha$ , os aminoácidos formam o grupo chamado de  $\alpha$ -aminoácidos. E para esses casos, o carbono  $\alpha$  apresenta comportamento assimétrico em que, portanto, os  $\alpha$ -aminoácidos devem possuir pelo menos um carbono quiral e apresentando atividade óptica que pode ser compreendida por ligeiras diferenças nos valores de índices de refração da luz polarizada. Este fenômeno de polarização acontece devido às interações elétron-fóton ocorridas em regiões das camadas de

Figura 23 – Estruturas moleculares dos aminoácidos não essenciais dividindo em quatro grupos: Alifáticos (Apolares), Polares (não carregados), Carregado positivamente, Carregado negativamente e Apolares aromáticos. Todos os aminoácidos estão com seus radicais (R) destacados por retângulos em cor rosa.



Fonte: Figura adaptada de [169]

valência dos átomos das moléculas. Desta forma, os  $\alpha$ -aminoácidos despertam rotações no plano da luz polarizada incidente em dois sentidos, horário (+) ou anti-horário (-), possuindo assim dois elementos enantiômeros, um dextrógiro (D) e um levógiro (L), respectivamente. Dentre os  $\alpha$ -aminoácidos, o aminoácido Glicina é o único inativo opticamente.

## ANEXO B – TEORIA DA PERTURBAÇÃO DEPENDENTE DO TEMPO

Neste anexo apresentamos o cálculo de probabilidade de transição, por unidade de tempo, para que um sistema quântico, inicialmente num estado  $n$ , passe para outro estado  $m$ . O cálculo é baseado na teoria de perturbação dependente do tempo. Para isto, devemos considerar um estado quântico com hamiltoniano  $H = H_0 + H(t)$  é descrito por uma função de onda  $\Psi(t)$ , que pode ser expandida como se mostra na seguinte equação

$$\Psi(t) = \sum_n a_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (\text{B.1})$$

onde  $\psi_n$  são as autofunções da parte constante  $H_0$  do hamiltoniano, com energias  $E_n$ . Sendo as funções de onda  $\psi_n$  conhecidas, para determinar a evolução do sistema submetido a uma excitação variável no tempo  $H(t) = H \exp(-i\omega t)$ , é preciso obter os coeficientes  $a_n(t)$ . O ponto de partida é resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$(H_0 + H e^{-i\omega t}) \Psi(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t), \quad (\text{B.2})$$

que ao substituir B.1 e multiplicando pelo seu complexo conjugado na equação B.2, obtemos

$$\frac{da_m}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n(t) H_{mn} \psi_n e^{i(\omega_{mn} - \omega)t}, \quad (\text{B.3})$$

onde  $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ . Note que este estado é exato, pois nenhuma aproximação foi feita até o momento. O problema é que a equação B.2 não pode ser resolvida analiticamente de maneira exata. Para resolvê-la aproximadamente, empregamos teoria de perturbação. Para isto, consideramos que o hamiltoniano de excitação no tempo é pequeno comparado com o estático, ou seja,  $H \ll H_0$ . Assim, os coeficientes  $a_n(t)$  podem ser expandidos em série de potências

$$a_n = a_n^{(0)} + a_n^{(1)} + a_n^{(2)} + \dots, \quad (\text{B.4})$$

onde  $a_n^{(0)}$  é o valor que  $a_n$  teria se  $H = 0$ ,  $a_n^{(1)}$  é o termo de primeira ordem de  $H$ ,  $a_n^{(2)}$  é o termo de segunda ordem, assim, continua. Substituindo B.4 em B.2, temos

$$\dot{a}_m^{(0)} = \dot{a}_m^{(1)} + \dot{a}_m^{(2)} + \dots = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n(t) (a_n^{(0)} + a_n^{(1)} + a_n^{(2)} + \dots) H_{mn} \psi_n e^{i(\omega_{mn} - \omega)t}. \quad (\text{B.5})$$

Igualando os termos de mesma ordem nos lados direito e esquerdo desta equação vem:

$$\begin{aligned}
 \dot{a}_m^{(0)} &= 0 \\
 \dot{a}_m^{(1)} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n^{(0)} H_{mn} e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} \\
 \dot{a}_m^{(2)} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n^{(1)} H_{mn} e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} \\
 &\vdots \\
 \dot{a}_m^{(s)} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n^{(s-1)} H_{mn} e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}
 \end{aligned} \tag{B.6}$$

A solução de primeira ordem é obtida da primeira equação,  $a_m^0 = \text{constante}$ . Isto significa que se não houve perturbação, o sistema permanecerá no estado estacionário em que estiver sido colocado inicialmente. Supondo que ele esteja inicialmente no estado  $n$  temos

$$\begin{aligned}
 a_0^1 &= 1 \\
 a_m^1 &= 0,
 \end{aligned} \tag{B.7}$$

$m \neq n$ . A solução de primeira ordem é obtida da segunda equação em [B.6](#), que pode ser escrita na forma,

$$\dot{a}_m^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n H_{mn} e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}. \tag{B.8}$$

Vamos considerar agora que a excitação do sistema é ligada apenas em  $t=0$ , isto é,  $H = 0$  para  $t < 0$ . A integração da equação B.8 leva à

$$\dot{a}_m^{(1)}(t) = \int_t^0 \left( -\frac{i}{\hbar} \right) H_{mn} e^{i(\omega_{mn}-\omega)t'} dt' = -i\hbar^{-1} \left[ H_{mn} \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right]. \tag{B.9}$$

Sendo  $\Psi(t)_m^* \Psi(t)_m$  a densidade de probabilidade de encontrar o sistema no estado  $m$ , pode-se ver que a probabilidade do sistema sofrer transição do estado  $n$  para o estado  $m$  é dado por,

$$|a_m^{(1)}|^2 = \frac{4|H_{mn}|^2}{\hbar^2} \frac{\text{sen}^2\left[\frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t\right]}{(\omega_{mn} - \omega)^2}. \tag{B.10}$$

Como sabemos que a largura de linha de transição não é nula, vamos considerar que  $n$  e  $m$  são na realidade dois grupos de estados. Assim, a probabilidade do sistema ser encontrado no grupo de estados  $m$  é,

$$|a_m^{(1)}|^2 = \frac{4}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} |H_{mn}|^2 \left\{ \frac{\text{sen}^2\left[\frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t\right]}{(\omega_{mn} - \omega)^2} \right\} D(\omega_{mn}) d\omega_{mn}, \tag{B.11}$$

onde  $D(\omega_{mn})$  é a densidade de estados associados aos dois grupos de estados  $m$  e  $n$ . Note que a função de  $\omega_{mn}$  entre os colchetes tem valor  $\frac{t^2}{4}$  para  $\omega_{mn} = \omega$ . Quando  $\omega$  se afasta de  $\omega$ , ela oscila com uma amplitude decrescente devido ao aumento do denominador. Pode-se perceber que a largura de linha desta função em torno de  $\omega_{mn} = \omega$  é da ordem de  $\frac{2\pi}{t}$ . Então, após um tempo  $t$  relativamente grande, a função entre os colchetes de estados pode ser considerada aproximadamente constante  $D(\omega_{mn} = \omega)$  nesta região, podendo ser retirada da integral. Usando a integral definida

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{sen}^2\left(\frac{x}{2}\right)}{x^2} dx = \frac{\pi}{2}, \quad (\text{B.12})$$

obtemos

$$|a_m^{(1)}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H_{mn}|^2 D(\omega_{mn} = \omega) t. \quad (\text{B.13})$$

Portanto, a probabilidade por unidade de tempo do sistema passar do grupo de estados  $n$  para o grupo de estados  $m$  é dado por  $|a_m^{(1)}|^2/t$ , ou

$$W_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{mn}|^2 D(E_m = E_n + \hbar\omega), \quad (\text{B.14})$$

onde  $D(E)dE = D(\omega)d\omega$  é o número de estados com energia entre  $E$  e  $E + dE$ . Este resultado é chamada de **regra de ouro de Fermi**.

## REFERÊNCIAS

- [1] MIKUŁA, E. Recent advancements in electrochemical biosensors for alzheimer's disease biomarkers detection. *Current Medicinal Chemistry*, 2020.
- [2] ROMEO, B. et al. Meta-analysis of central and peripheral  $\gamma$ -aminobutyric acid levels in patients with unipolar and bipolar depression. *Journal of psychiatry & neuroscience: JPN*, v. 43, n. 1, p. 58, 2018.
- [3] ORHAN, F. et al. Csf gaba is reduced in first-episode psychosis and associates to symptom severity. *Molecular psychiatry*, v. 23, n. 5, p. 1244–1250, 2018.
- [4] NEDERGAARD, M.; TAKANO, T.; HANSEN, A. J. Beyond the role of glutamate as a neurotransmitter. *Nature Reviews Neuroscience*, v. 3, n. 9, p. 748–755, 2002.
- [5] GASBARRI, A.; POMPILI, A. The role of gaba in memory processes. In: *Identification of neural markers accompanying memory*. [S.l.: s.n.], 2014. p. 47–62.
- [6] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- [7] YANG, Z.; KANG, S.-g.; ZHOU, R. Nanomedicine: de novo design of nanodrugs. *Nanoscale*, v. 6, n. 2, p. 663–677, 2014.
- [8] WANG, S. et al. A novel multi-walled carbon nanotube-based biosensor for glucose detection. *Biochemical and biophysical research communications*, v. 311, n. 3, p. 572–576, 2003.
- [9] SOTIROPOULOU, S.; CHANIOTAKIS, N. A. Carbon nanotube array-based biosensor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 375, n. 1, p. 103–105, 2003.
- [10] BITOUNIS, D. et al. Prospects and challenges of graphene in biomedical applications. *Advanced Materials*, v. 25, n. 16, p. 2258–2268, 2013.
- [11] MAHMOOD, J. et al. Nitrogenated holey two-dimensional structures. *Nature communications*, v. 6, n. 1, p. 1–7, 2015.
- [12] MUKHOPADHYAY, T. K.; BHATTACHARYYA, K.; DATTA, A. Gauging the nanotoxicity of h2d-c2n toward single-stranded dna: an in silico molecular simulation approach. *ACS applied materials & interfaces*, v. 10, n. 16, p. 13805–13818, 2018.
- [13] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, v. 136, n. 3B, p. B864 – B871, nov. 1964.
- [14] KOHN, W.; SHAM, L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, v. 140, n. 4A, p. A1133 – A1138, nov. 1965.
- [15] SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order- n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, mar 2002.

- [16] GONZÁLEZ-ESPINOSA, C.; GUZMÁN-MEJÍA, F. Basic elements of signal transduction pathways involved in chemical neurotransmission. In: *Identification of Neural Markers Accompanying Memory*. [S.l.: s.n.], 2014. p. 121–133.
- [17] CUEVAS, J. *Neurotransmitters and Their Life Cycle*. [S.l.: s.n.], 2019.
- [18] WU, Y.; ZHANG, T. Structural and electronic properties of amino acid based ionic liquids: A theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 113, n. 46, p. 12995–13003, 2009.
- [19] MOON, J.-M. et al. Conducting polymer-based electrochemical biosensors for neurotransmitters: A review. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 102, p. 540–552, 2018.
- [20] KNAPP, R. et al. *Neurotransmitter Receptors*. [S.l.: s.n.], 2003.
- [21] ROWLEY, H.; MARTIN, K.; MARSDEN, C. Decreased gaba release following tonic-clonic seizures is associated with an increase in extracellular glutamate in rat hippocampus in vivo. *Neuroscience*, v. 68, n. 2, p. 415–422, 1995.
- [22] LEOPOLD, A. V.; SHCHERBAKOVA, D. M.; VERKHUSHA, V. V. Fluorescent biosensors for neurotransmission and neuromodulation: engineering and applications. *Frontiers in cellular neuroscience*, v. 13, p. 474, 2019.
- [23] KOZAI, T. D. et al. Brain tissue responses to neural implants impact signal sensitivity and intervention strategies. *ACS chemical neuroscience*, v. 6, n. 1, p. 48–67, 2015.
- [24] OU, Y. et al. Frontiers in electrochemical sensors for neurotransmitter detection: towards measuring neurotransmitters as chemical diagnostics for brain disorders. *Analytical Methods*, v. 11, n. 21, p. 2738–2755, 2019.
- [25] NIYONAMBAZA, S. D. et al. A review of neurotransmitters sensing methods for neuro-engineering research. *Applied Sciences*, v. 9, n. 21, p. 4719, 2019.
- [26] PERRY, M.; LI, Q.; KENNEDY, R. T. Review of recent advances in analytical techniques for the determination of neurotransmitters. *Analytica chimica acta*, v. 653, n. 1, p. 1–22, 2009.
- [27] ATES, M. A review study of (bio) sensor systems based on conducting polymers. *Materials Science and Engineering: C*, v. 33, n. 4, p. 1853–1859, 2013.
- [28] LEE, B. Review of the present status of optical fiber sensors. *Optical fiber technology*, v. 9, n. 2, p. 57–79, 2003.
- [29] LEE, C.-Y.; LIN, C.-H.; LO, Y.-M. Fabrication of a flexible micro temperature sensor for micro reformer applications. *Sensors*, v. 11, n. 4, p. 3706–3716, 2011.
- [30] COLAÇO, A. F. et al. Application of light detection and ranging and ultrasonic sensors to high-throughput phenotyping and precision horticulture: current status and challenges. *Horticulture research*, v. 5, n. 1, p. 1–11, 2018.
- [31] ALTUN, K.; BARSHAN, B.; TUNÇEL, O. Comparative study on classifying human activities with miniature inertial and magnetic sensors. *Pattern Recognition*, v. 43, n. 10, p. 3605–3620, 2010.



- [32] ESPID, E.; TAGHIPOUR, F. Uv-led photo-activated chemical gas sensors: A review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, v. 42, n. 5, p. 416–432, 2017.
- [33] VIEIRA, N. et al. Development of amperometric biosensors using vo<sub>2</sub>/gox films for detection of glucose. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 121, p. 105337, 2021.
- [34] ALOCILJA, E. C.; RADKE, S. M. Market analysis of biosensors for food safety. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 18, n. 5-6, p. 841–846, 2003.
- [35] TERRY, L. A.; WHITE, S. F.; TIGWELL, L. J. The application of biosensors to fresh produce and the wider food industry. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 53, n. 5, p. 1309–1316, 2005.
- [36] MALHOTRA, B. D.; CHAUBEY, A. Biosensors for clinical diagnostics industry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 91, n. 1-3, p. 117–127, 2003.
- [37] ARORA, N. Recent advances in biosensors technology: a review. *Octa Journal of Biosciences*, v. 1, n. 2, 2013.
- [38] MALHOTRA, B. D.; ALI, M. A. Nanomaterials in biosensors: fundamentals and applications. *Nanomaterials for Biosensors*, p. 1, 2018.
- [39] PRIETO-SIMON, B.; CAMPAS, M.; MARTY, J.-L. Biomolecule immobilization in biosensor development: tailored strategies based on affinity interactions. *Protein and peptide letters*, v. 15, n. 8, p. 757–763, 2008.
- [40] SASSOLAS, A.; BLUM, L. J.; LECA-BOUVIER, B. D. Immobilization strategies to develop enzymatic biosensors. *Biotechnology advances*, v. 30, n. 3, p. 489–511, 2012.
- [41] HUANG, Y. et al. High-sensitivity dna biosensor based on optical fiber taper interferometer coated with conjugated polymer tentacle. *Optics express*, v. 23, n. 21, p. 26962–26968, 2015.
- [42] SAMANTA, D.; SARKAR, A. Immobilization of bio-macromolecules on self-assembled monolayers: methods and sensor applications. *Chemical Society Reviews*, v. 40, n. 5, p. 2567–2592, 2011.
- [43] SCOUTEN, W. H.; LUONG, J. H.; BROWN, R. S. Enzyme or protein immobilization techniques for applications in biosensor design. *Trends in biotechnology*, v. 13, n. 5, p. 178–185, 1995.
- [44] DHANEKAR, S.; JAIN, S. Porous silicon biosensor: Current status. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 41, p. 54–64, 2013.
- [45] VASYLIEVA, N. et al. Immobilization method to preserve enzyme specificity in biosensors: consequences for brain glutamate detection. *Analytical chemistry*, v. 85, n. 4, p. 2507–2515, 2013.
- [46] MARRAZZA, G. Piezoelectric biosensors for organophosphate and carbamate pesticides: a review. *Biosensors*, v. 4, n. 3, p. 301–317, 2014.

- [47] MOHAMAD, N. et al. Review; agriculture and environmental biotechnology an overview of technologies for immobilization of enzymes and surface analysis techniques for immobilized enzymes. *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, v. 29, n. 2, p. 205–220, 2015.
- [48] ARSHADY, R. *Introduction to Polymeric Biomaterials*. [S.l.: s.n.], 2003.
- [49] RATNER, B. D. et al. *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*. [S.l.: s.n.], 2004.
- [50] SI, B.; SONG, E. Recent advances in the detection of neurotransmitters. *Chemosensors*, v. 6, n. 1, p. 1, 2018.
- [51] LIANG, R.; BROUSSARD, G. J.; TIAN, L. Imaging chemical neurotransmission with genetically encoded fluorescent sensors. *ACS chemical neuroscience*, v. 6, n. 1, p. 84–93, 2015.
- [52] MARVIN, J. S. et al. A genetically encoded fluorescent sensor for in vivo imaging of gaba. *Nature methods*, v. 16, n. 8, p. 763–770, 2019.
- [53] ZHANG, W. H. et al. Monitoring hippocampal glycine with the computationally designed optical sensor glyfs. *Nature chemical biology*, v. 14, n. 9, p. 861–869, 2018.
- [54] DZYADEVYCH, S. et al. Amperometric enzyme biosensors: Past, present and future. *Irbm*, v. 29, n. 2-3, p. 171–180, 2008.
- [55] PUTZBACH, W.; RONKAINEN, N. J. Immobilization techniques in the fabrication of nanomaterial-based electrochemical biosensors: A review. *Sensors*, v. 13, n. 4, p. 4811–4840, 2013.
- [56] LIN, Z. et al. Carbon nanomaterial-based biosensors: a review of design and applications. *IEEE Nanotechnology Magazine*, v. 13, n. 5, p. 4–14, 2019.
- [57] NAYL, A. et al. The nanomaterials and recent progress in biosensing systems: A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, p. e00087, 2020.
- [58] KHIN, M. M. et al. A review on nanomaterials for environmental remediation. *Energy & Environmental Science*, v. 5, n. 8, p. 8075–8109, 2012.
- [59] AKBAR, F. et al. Graphene synthesis, characterization and its applications in nanophotonics, nanoelectronics, and nanosensing. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 26, n. 7, p. 4347–4379, 2015.
- [60] KUMAR, A.; SHARMA, K.; DIXIT, A. R. A review of the mechanical and thermal properties of graphene and its hybrid polymer nanocomposites for structural applications. *Journal of materials science*, v. 54, n. 8, p. 5992–6026, 2019.
- [61] ISLAM, S.; ASHRAF, S. Point and space groups of graphene. *Resonance*, v. 24, n. 4, p. 445–457, 2019.
- [62] ORLITA, M.; POTEMSKI, M. Dirac electronic states in graphene systems: optical spectroscopy studies. *Semiconductor Science and Technology*, v. 25, n. 6, p. 063001, 2010.
- [63] DUBOIS, S.-M. et al. Electronic properties and quantum transport in graphene-based nanostructures. *The European Physical Journal B*, v. 72, n. 1, p. 1–24, 2009.

- [64] RODRÍGUEZ-FORTEA, A.; IRLE, S.; POBLET, J. M. Fullerenes: formation, stability, and reactivity. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 1, n. 3, p. 350–367, 2011.
- [65] SARASWATI, T. E. et al. The study of the optical properties of c60 fullerene in different organic solvents. *Open Chemistry*, v. 17, n. 1, p. 1198–1212, 2019.
- [66] ALIPOUR, E. et al. Fullerene c60 containing porphyrin-like metal center as drug delivery system for ibuprofen drug. *Journal of Molecular Modeling*, v. 26, n. 1, p. 1–8, 2020.
- [67] NOVIR, S. B.; ARAM, M. R. Quantum mechanical simulation of chloroquine drug interaction with c60 fullerene for treatment of covid-19. *Chemical Physics Letters*, v. 757, p. 137869, 2020.
- [68] SHAFIQ, A. et al. Influence of single-and multi-wall carbon nanotubes on magnetohydrodynamic stagnation point nanofluid flow over variable thicker surface with concave and convex effects. *Mathematics*, v. 8, n. 1, p. 104, 2020.
- [69] SHAHZADI, I. et al. Bio-mathematical analysis for the peristaltic flow of single wall carbon nanotubes under the impact of variable viscosity and wall properties. *Computer methods and programs in biomedicine*, v. 139, p. 137–147, 2017.
- [70] GHARBAVI, K.; BADEHIAN, H. Structural and electronic properties of armchair (7, 7) carbon nanotubes using dft. *Computational materials science*, v. 82, p. 159–164, 2014.
- [71] OUYANG, M.; HUANG, J.-L.; LIEBER, C. M. Fundamental electronic properties and applications of single-walled carbon nanotubes. *Accounts of chemical research*, v. 35, n. 12, p. 1018–1025, 2002.
- [72] ZAMINPAYMA, E.; RAZAVI, M. E.; NAYEBI, P. Electronic properties of graphene with single vacancy and stone-wales defects. *Applied Surface Science*, v. 414, p. 101–106, 2017.
- [73] FUJII, S. et al. Role of edge geometry and chemistry in the electronic properties of graphene nanostructures. *Faraday discussions*, v. 173, p. 173–199, 2014.
- [74] JOUCKEN, F.; HENRARD, L.; LAGOUTE, J. Electronic properties of chemically doped graphene. *Physical Review Materials*, v. 3, n. 11, p. 110301, 2019.
- [75] USACHOV, D. et al. Nitrogen-doped graphene: efficient growth, structure, and electronic properties. *Nano letters*, v. 11, n. 12, p. 5401–5407, 2011.
- [76] LI, Y. et al. Structural and electronic properties of graphane nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 33, p. 15043–15045, 2009.
- [77] MARTINS, T. et al. Electronic and transport properties of boron-doped graphene nanoribbons. *Physical review letters*, v. 98, n. 19, p. 196803, 2007.
- [78] ZHANG, Z. et al. Tailoring electronic properties of graphene by  $\pi$ - $\pi$  stacking with aromatic molecules. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 2, n. 22, p. 2897–2905, 2011.
- [79] SMITH, A. T. et al. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, v. 1, n. 1, p. 31–47, 2019.

- [80] JIN, Y. et al. Band gap of reduced graphene oxide tuned by controlling functional groups. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 8, n. 14, p. 4885–4894, 2020.
- [81] KUMAR, S. et al. Electrochemical sensors and biosensors based on graphene functionalized with metal oxide nanostructures for healthcare applications. *ChemistrySelect*, v. 4, n. 18, p. 5322–5337, 2019.
- [82] SHAO, Y. et al. Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, v. 22, n. 10, p. 1027–1036, 2010.
- [83] AFSAHI, S. et al. Novel graphene-based biosensor for early detection of zika virus infection. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 100, p. 85–88, 2018.
- [84] WANG, Y. et al. Graphene and graphene oxide: biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends in biotechnology*, v. 29, n. 5, p. 205–212, 2011.
- [85] HAN, P. et al. Bottom-up graphene-nanoribbon fabrication reveals chiral edges and enantioselectivity. *ACS nano*, v. 8, n. 9, p. 9181–9187, 2014.
- [86] NARITA, A. et al. Synthesis of structurally well-defined and liquid-phase-processable graphene nanoribbons. *Nature chemistry*, v. 6, n. 2, p. 126–132, 2014.
- [87] VO, T. H. et al. Large-scale solution synthesis of narrow graphene nanoribbons. *Nature communications*, v. 5, n. 1, p. 1–8, 2014.
- [88] STEPANOW, S. et al. Steering molecular organization and host–guest interactions using two-dimensional nanoporous coordination systems. *Nature materials*, v. 3, n. 4, p. 229–233, 2004.
- [89] STEPANOW, S. et al. Surface-assisted assembly of 2d metal–organic networks that exhibit unusual threefold coordination symmetry. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, n. 5, p. 710–713, 2007.
- [90] BIERI, M. et al. Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision. *Chemical communications*, n. 45, p. 6919–6921, 2009.
- [91] HATANAKA, M. Magnetic ordering in porous graphenes. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 37, p. 20109–20120, 2012.
- [92] BAI, J. et al. Graphene nanomesh. *Nature nanotechnology*, v. 5, n. 3, p. 190–194, 2010.
- [93] LIU, W. et al. Band-gap scaling of graphene nanohole superlattices. *Physical Review B*, v. 80, n. 23, p. 233405, 2009.
- [94] SAKKAKI, B. et al. A new photodetector structure based on graphene nanomeshes: an ab initio study. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 11, n. 1, p. 1036–1044, 2020.
- [95] OSWALD, W.; WU, Z. Energy gaps in graphene nanomeshes. *Physical Review B*, v. 85, n. 11, p. 115431, 2012.
- [96] TETER, D. M.; HEMLEY, R. J. Low-compressibility carbon nitrides. *Science*, v. 271, n. 5245, p. 53–55, 1996.

- [97] MATAR, S. et al. Relative stabilities, bulk moduli and electronic structure properties of different ultra-hard materials investigated within the local spin density functional approximation. *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, n. 12, p. 3151–3158, 1999.
- [98] KROKE, E. et al. Tri-s-triazine derivatives. part i. from trichloro-tri-s-triazine to graphitic  $c_3n_4$  structures. *New Journal of Chemistry*, v. 26, n. 5, p. 508–512, 2002.
- [99] THOMAS, A. et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, n. 41, p. 4893–4908, 2008.
- [100] SUTER, T. et al. Synthesis, structure and electronic properties of graphitic carbon nitride films. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 44, p. 25183–25194, 2018.
- [101] WANG, Y. et al. Water transport with ultralow friction through partially exfoliated  $g-c_3n_4$  nanosheet membranes with self-supporting spacers. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 56, n. 31, p. 8974–8980, 2017.
- [102] BRITO, W.; SILVA-ARAÚJO, J. da; CHACHAM, H.  $g-c_3n_4$  and others: predicting new nanoporous carbon nitride planar structures with distinct electronic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 34, p. 19743–19751, 2015.
- [103] ALGARA-SILLER, G. et al. Triazine-based graphitic carbon nitride: a two-dimensional semiconductor. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 53, n. 29, p. 7450–7455, 2014.
- [104] ZHAO, Z.; SUN, Y.; DONG, F. Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review. *Nanoscale*, v. 7, n. 1, p. 15–37, 2015.
- [105] SHA, H. et al. Electrochemiluminescence resonance energy transfer biosensor between the glucose functionalized  $mno_2$  and  $g-c_3n_4$  nanocomposites for ultrasensitive detection of concanavalin a. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 124, p. 59–65, 2019.
- [106] ZHANG, X. et al. Enhanced photoresponsive ultrathin graphitic-phase  $c_3n_4$  nanosheets for bioimaging. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 1, p. 18–21, 2013.
- [107] ZHAO, Y. et al. Exotic thermoelectric behavior in nitrogenated holey graphene. *RSC advances*, v. 7, n. 42, p. 25803–25810, 2017.
- [108] LIU, S. et al. Solution-phase synthesis and characterization of single-crystalline  $snse$  nanowires. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 50, n. 50, p. 12050–12053, 2011.
- [109] DU, J. et al. Modulation of the band structures and optical properties of holey  $c_2n$  nanosheets by alloying with group iv and v elements. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 4, n. 39, p. 9294–9302, 2016.
- [110] ZHOU, Y.; XU, Y.; WU, L.-X. Passivated  $bo$ ,  $bs$  codoping to improve the photocatalytic efficiency in  $c_2n$  monolayer: First-principles study. *Physics Letters A*, v. 384, n. 16, p. 126326, 2020.
- [111] HE, J.-J. et al. Edge modification induced giant rectification effect in armchair  $c_2n-h_2d$  nanoribbons. *Solid State Communications*, v. 289, p. 61–66, 2019.
- [112] LEÓN, A. et al. Electronic properties and topological phases of a two-dimensional allotrope of nitrogenated carbon. *Physical Review B*, v. 101, n. 8, p. 085408, 2020.

- [113] YONG, Y. et al. C<sub>2</sub>n monolayer as nh<sub>3</sub> and no sensors: a dft study. *Applied Surface Science*, v. 487, p. 488–495, 2019.
- [114] ZHU, L. et al. C<sub>2</sub>n: an excellent two-dimensional monolayer membrane for he separation. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 3, n. 42, p. 21351–21356, 2015.
- [115] XU, B. et al. Two-dimensional graphene-like c<sub>2</sub>n: an experimentally available porous membrane for hydrogen purification. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 17, n. 23, p. 15115–15118, 2015.
- [116] LOUIS, H. et al. Modeling of ca<sub>12</sub>o<sub>12</sub>, mg<sub>12</sub>o<sub>12</sub>, and al<sub>12</sub>n<sub>12</sub> nanostructured materials as sensors for phosgene (cl<sub>2</sub>co). *Materials Today Communications*, v. 32, p. 103946, 2022.
- [117] KHAN, M. I. et al. Recent progress in nanostructured smart drug delivery systems for cancer therapy: A review. *ACS Applied Bio Materials*, v. 5, n. 3, p. 971–1012, 2022.
- [118] ISLAM, M. et al. Carbon-based materials for articular tissue engineering: From innovative scaffolding materials toward engineered living carbon. *Advanced Healthcare Materials*, v. 11, n. 1, p. 2101834, 2022.
- [119] LU, C.-H. et al. A graphene platform for sensing biomolecules. *Angewandte Chemie*, v. 121, n. 26, p. 4879–4881, 2009.
- [120] SUN, X. et al. Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano research*, v. 1, n. 3, p. 203–212, 2008.
- [121] LIU, Z. et al. Pegylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 33, p. 10876–10877, 2008.
- [122] TU, Y. et al. Destructive extraction of phospholipids from escherichia coli membranes by graphene nanosheets. *Nature nanotechnology*, v. 8, n. 8, p. 594, 2013.
- [123] WU, L.; ZENG, L.; JIANG, X. Revealing the nature of interaction between graphene oxide and lipid membrane by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, v. 137, n. 32, p. 10052–10055, 2015.
- [124] LIU, L. et al. Superior compatibility of c<sub>2</sub>n with human red blood cell membranes and the underlying mechanism. *Small*, v. 14, n. 52, p. 1803509, 2018.
- [125] LI, B. et al. Mild binding of protein to c<sub>2</sub>n monolayer reveals its suitable biocompatibility. *Small*, v. 13, n. 12, p. 1603685, 2017.
- [126] KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, v. 48, n. 20, p. 1425, 1982.
- [127] BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, v. 19, n. 4, p. 553–566, 1970.
- [128] ARTACHO, E. et al. *SIESTA 4.1-b3*. 2017.
- [129] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, nov 1965.

- [130] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 78, n. 0, p. 1396–1396, fev. 1996.
- [131] GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006.
- [132] MARCUS, D. Hanwell dec, Ionie dc, vandermeersch t. *Eva Zurek and Geoffrey R Hutchison. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. J Cheminformatics*, v. 4, n. 17, p. 2946–4, 1758.
- [133] HALGREN, T. A. Merck molecular force field. i. basis, form, scope, parameterization, and performance of mmff94. *Journal of computational chemistry*, v. 17, n. 5-6, p. 490–519, 1996.
- [134] LAZARESCU, V. et al. Electrochimica Acta Electrochemical impedance spectroscopy investigations on the L-cysteine-thiolate self-assembled monolayers formed at p-GaAs ( 100 ) electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 131, p. 42–51, 2014.
- [135] CHOUDHARY, V. et al. Dft calculations on molecular structures, homo–lumo study, reactivity descriptors and spectral analyses of newly synthesized diorganotin (iv) 2-chloridophenylacetohydroxamate complexes. *Journal of computational chemistry*, v. 40, n. 27, p. 2354–2363, 2019.
- [136] SCHWALBE, S. et al. Fermi–lödwin orbital self-interaction corrected density functional theory: Ionization potentials and enthalpies of formation. *Journal of computational chemistry*, v. 39, n. 29, p. 2463–2471, 2018.
- [137] LIU, L. et al. Amino acid adsorption on anatase (101) surface at vacuum and aqueous solution: a density functional study. *Journal of Molecular Modeling*, v. 24, n. 4, p. 107, apr 2018.
- [138] RUBIO-PEREDA, P.; H. Cocolletzi, G. Density functional theory calculations of biomolecules adsorption on phosphorene for biomedical applications. *Applied Surface Science*, v. 427, p. 1227–1234, jan 2018.
- [139] KUMAR, D. et al. Amino acids as copper corrosion inhibitors: A density functional theory approach. *Applied Surface Science*, v. 514, p. 145905, jun 2020.
- [140] PANDIT, S.; DE, M. Interaction of Amino Acids and Graphene Oxide: Trends in Thermodynamic Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 1, p. 600–608, jan 2017.
- [141] LARIJANI, H. T. et al. Computational studies on the interactions of glycine amino acid with graphene, h-BN and h-SiC monolayers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 19, n. 3, p. 1896–1908, 2017.
- [142] ARMAKOVIĆ, S. et al. Adsorption properties of graphene towards the ephedrine – A frequently used molecule in sport. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1124, p. 39–50, jan 2018.
- [143] KANG, J.; HORZUM, S.; PEETERS, F. M. Heterostructures of graphene and nitrogenated holey graphene: Moiré pattern and Dirac ring. *Physical Review B*, v. 92, n. 19, p. 195419, nov 2015.



- [144] DIERY, W.; MOUJAES, E. A.; NUNES, R. Nature of localized phonon modes of tilt grain boundaries in graphene. *Carbon*, v. 140, p. 250–258, dec 2018.
- [145] MUKHOPADHYAY, T. K.; DATTA, A. Screening two dimensional materials for the transportation and delivery of diverse genetic materials. v. 12, n. 2, p. 703–719, 2020.
- [146] Tavassoli Larijani, H.; Darvish Ganji, M.; JAHANSHAH, M. Trends of amino acid adsorption onto graphene and graphene oxide surfaces: a dispersion corrected DFT study. *RSC Advances*, v. 5, n. 113, p. 92843–92857, 2015.
- [147] LARIJANI, H. T. et al. Computational studies on the interactions of glycine amino acid with graphene, h-BN and h-SiC monolayers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 19, n. 3, p. 1896–1908, 2017.
- [148] RODRÍGUEZ, S. J.; ALBANESI, E. A. Electronic transport in a graphene single layer: application in amino acid sensing. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 21, n. 2, p. 597–606, 2019.
- [149] ROSTAMI, Z.; PASHANGPOUR, M.; MORADI, R. Dft study on the chemical sensing properties of b24n24 nanocage toward formaldehyde. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, v. 72, p. 129–135, 2017.
- [150] TANG, W.; SANVILLE, E.; HENKELMAN, G. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 8, p. 084204, 2009.
- [151] LARIJANI, H. T. et al. Computational studies on the interactions of glycine amino acid with graphene, h-BN and h-SiC monolayers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 19, n. 3, p. 1896–1908, 2017.
- [152] CHEN, X. et al. Graphdiyne as a promising material for detecting amino acids. *Scientific Reports*, v. 5, n. 1, p. 16720, dec 2015.
- [153] TONEL, M. Z. et al. Interactions of graphene derivatives with glutamate-neurotransmitter: A parallel first principles - Docking investigation. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, v. 88, p. 121–127, may 2019.
- [154] MATANOVIC, I. et al. Core Level Shifts of Hydrogenated Pyridinic and Pyrrolic Nitrogen in the Nitrogen-Containing Graphene-Based Electrocatalysts: In-Plane vs Edge Defects. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 51, p. 29225–29232, dec 2016.
- [155] SHIH, Y.-H. et al. Nitrogen-doped porous carbon material derived from metal–organic gel for small biomolecular sensing. *Chemical Communications*, v. 53, n. 42, p. 5725–5728, 2017.
- [156] CHEN, J.-H.; CHEN, H.-T. Computational explanation for interaction between amino acid and nitrogen-containing graphene. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 137, n. 12, p. 176, dec 2018.
- [157] ERSAN, F. et al. Metal–Insulator Transition and Heterostructure Formation by Glycines Self-Assembled on Defect-Patterned Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 26, p. 14598–14605, jul 2018.

- [158] ERSAN, F.; AKTÜRK, E.; CIRACI, S. Glycine self-assembled on graphene enhances the solar absorbance performance. *Carbon*, v. 143, p. 329–334, mar 2019.
- [159] RODRÍGUEZ, S. J.; ALBANESI, E. A. Electronic transport in a graphene single layer: application in amino acid sensing. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 21, n. 2, p. 597–606, 2019.
- [160] JIN, B. et al. Influence of nanopore density on ethylene/acetylene separation by monolayer graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 21, n. 11, p. 6126–6132, 2019.
- [161] KISHORE, M. A.; SJÅSTAD, A. O.; RAVINDRAN, P. Influence of hydrogen and halogen adsorption on the photocatalytic water splitting activity of c2n monolayer: A first-principles study. *Carbon*, v. 141, p. 50–58, 2019.
- [162] SRINIVASU, K.; MODAK, B.; GHOSH, S. K. Porous graphitic carbon nitride: a possible metal-free photocatalyst for water splitting. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 46, p. 26479–26484, 2014.
- [163] VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. São Paulo: Livraria da Física, 2018.
- [164] HERRING, C. A new method for calculating wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, v. 57, p. 1169–1177, jun. 1940.
- [165] PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, v. 116, p. 287–294, out. 1959.
- [166] ANTONCIK, E. Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 10, n. 4, p. 314 – 320, 1959.
- [167] OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B. de. *Introdução à Física do Estado sólido*. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2011.
- [168] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, v. 13, n. 12, p. 5188–192, jun. 1976.
- [169] COSTA, D. et al. Adsorption and self-assembly of bio-organic molecules at model surfaces: A route towards increased complexity. *Surface Science Reports*, v. 70, n. 4, p. 449–553, 2015.