



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Leandro Costa Sobrinho

**Nanoestruturas de carbono interagindo com
2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona: um cálculo de
primeiros princípios**

São Luís-MA, Brasil

2023

Leandro Costa Sobrinho

**Nanoestruturas de carbono interagindo com
2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona: um cálculo de
primeiros princípios**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Silvete Coradi Guerini

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Costa Sobrinho, Leandro.

Nanoestruturas de carbono interagindo com 2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona: um cálculo de primeiros princípios / Leandro Costa Sobrinho. - 2023.
68 f.

Orientador(a): Silvete Coradi Guerini.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA, 2023.

1. 2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona. 2. DFT. 3. Nanoestruturas de carbono. 4. Propriedades eletrônicas. I. Coradi Guerini, Silvete. II. Título.

Leandro Costa Sobrinho

**Nanoestruturas de carbono interagindo com
2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona: um cálculo de
primeiros princípios**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 28 / 02 / 2023.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini (Orientadora)
Doutora em Física
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar - UFPI
Doutor em Física
Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. João Victor Barbosa Moura - UFMA
Doutor em Física
Universidade Federal do Maranhão

Resumo

As halobenzoquinonas são uma classe de subprodutos proveniente da desinfecção da água por cloração, presentes principalmente em efluentes de estações de tratamento de água potável. Os halobenzoquinonas encontrados em água potável têm sido uma preocupação crescente devido aos seus efeitos adversos à saúde, sendo que, estudos mostraram uma associação potencial das halobenzoquinonas, presentes em água potável, com um risco de câncer de bexiga. Dentre as halobenzoquinonas temos a 2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona (DCMBQ), onde estudos mostram que ela induz maior taxa citotoxicidade e genotoxicidade quando comparada a outras da mesma classe. A detecção e a remoção da molécula DCMBQ, da água potável, ainda é um grande desafio. Neste trabalho, estudamos a interação da molécula DCMBQ com nanomateriais de carbono (grafeno, nanotubo de carbono e fulereno C_{60}), em diferentes configurações através de cálculos de primeiros princípios baseados na teoria funcional da densidade, implementada no código computacional Siesta. Para ter a certeza que descrevemos corretamente a interação da molécula DCMBQ com as nanoestruturas de carbono, fizemos uso de dois funcionais para descrever o termo de troca-correlação: a aproximação de densidade local e a correção de Van der Waals. Os resultados mostram que a adsorção de DCMBQ altera as propriedades eletrônicas das nanoestruturas de carbono dependendo do local de adsorção da molécula DCMBQ. Observamos através da energia de ligação que a molécula interage com a nanoestrutura de carbono através processo químico ou físico dependendo do sítio de adsorção.

Palavras-chave: Nanoestruturas de carbono, 2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona, DFT, propriedades eletrônicas.

Abstract

Halobenzoquinones are a class of by products from water disinfection by chlorination, present mainly in effluents from drinking water treatment plants. Halobenzoquinones found in drinking water have been a growing concern due to their adverse health effects, studies have shown a potential association of halobenzoquinones present in drinking water with a risk of bladder cancer. Among the Halobenzoquinones we have the 2,6-dichloro-3-methyl-1,4-benzoquinone (DCMBQ), where studies show that it induces a higher rate of cytotoxicity and genotoxicity when compared to others of the same class. The detection and removal of the DCMBQ molecule from drinking water is still a major challenge. In this work, we study the interaction of the DCMBQ molecule with carbon nanomaterials (graphene, carbon nanotube and fullerene C_{60}), in different configurations through first principle calculations based on the functional theory of density, implemented in the computational code Siesta. To make sure that we correctly describe the interaction of the DCMBQ molecule with the carbon nanostructures, we made use of two functionals to describe the exchange-correlation term: the local density approximation and the Van der Waals correction. The results show that DCMBQ adsorption alters the electronic properties of carbon nanostructures depending on the adsorption site of the DCMBQ molecule. We observe through the binding energy that the molecule interacts with the carbon nanostructure through a chemical or physical process depending on the adsorption site.

Keywords: Carbon nanostructures, 2,6-dichloro-3-methyl-1,4-benzoquinone, DFT, electronic properties.

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha sincera gratidão a todos aqueles que contribuíram para o sucesso desta dissertação. Sem o apoio e incentivo de vocês, não teria sido possível alcançar este marco significativo em minha jornada acadêmica. Permitam-me expressar minha gratidão de forma especial às seguintes pessoas:

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha orientadora, Silvete Coradi Guerini, pela sua orientação e supervisão ao longo deste projeto. Seu conhecimento especializado, paciência e dedicação foram inestimáveis para o desenvolvimento desta dissertação. Sua orientação precisa e perspicaz ajudou-me a aprimorar minha pesquisa e a obter resultados valiosos.

Gostaria de estender meu agradecimento aos meus colegas de turma e amigos, que sempre me apoiaram e encorajaram durante todo o processo. Suas discussões estimulantes e insights foram fundamentais para a expansão das minhas ideias e a evolução deste trabalho.

Aproveitando este momento, gostaria de expressar minha mais profunda gratidão às instituições que desempenharam um papel fundamental na realização desta dissertação. Seu apoio e contribuição foram essenciais para o sucesso deste trabalho. Gostaria de expressar meu sincero agradecimento às seguintes instituições:

Em primeiro lugar, desejo agradecer ao CENAPAD (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho), por disponibilizar os recursos computacionais necessários para a realização das simulações deste estudo. A capacidade de processamento de alto desempenho e a expertise técnica fornecida pelo CENAPAD foram fundamentais para a execução das simulações complexas e a obtenção de resultados significativos. Sou grato pelo apoio valioso fornecido por essa instituição renomada.

Gostaria de expressar minha profunda gratidão à Universidade Federal do Maranhão (UFMA), onde sou aluno, pela excelente formação acadêmica que recebi ao longo dos meus estudos. O compromisso da UFMA com a excelência acadêmica, o corpo docente qualificado e as oportunidades de pesquisa oferecidas foram fundamentais para meu crescimento intelectual e para a realização desta dissertação. Sou grato por fazer parte desta instituição notável.

Agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio

financeiro concedido por meio de bolsas de estudo durante o período desta pesquisa. Sem o apoio financeiro fornecido por essas instituições, a realização desta dissertação teria sido significativamente mais desafiadora. Sou grato pela oportunidade de contar com seu apoio e pelo investimento em meu desenvolvimento acadêmico.

Por fim, desejo expressar minha gratidão a todos os professores, funcionários da universidade e todas as outras pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa. Sua dedicação ao conhecimento e à educação é inspiradora e sou grato por ter tido a oportunidade de aprender com vocês.

Mais uma vez, agradeço a todos que desempenharam um papel importante nesta jornada. Sem o apoio de vocês, esse trabalho não seria possível. Vocês são a razão pela qual estou celebrando este marco acadêmico e sou eternamente grato por cada um de vocês.

*Dedico este trabalho à minha amada esposa
Ana Paula e ao meu querido filho Davi Ni-
colas.*

Lista de Figuras

2.1	Ilustração das nanoestruturas de carbono formadas a partir do grafeno [29].	5
2.2	Ilustração da rede do grafeno, um observador no ponto B não observa o mesmo arranjo e orientação que no ponto A [37].	5
2.3	Ilustração da rede direta do grafeno com os vetores da rede direta \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , A e B representam os átomos de carbono [30].	6
2.4	Rede recíproca do grafeno, linhas pontilhadas, obtida a partir dos vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 , B.Z é a primeira zona de Brillouin e Γ , K e M é a representação dos pontos de alta simetria [32].	6
2.5	Representação esquemática da camada de grafeno, mostrando os vetores da rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 [33].	8
2.6	Os três tipos de nanotubo: (a) zigzag (17,0), (b) armchair (10,10) e (c) quiral (12,8) [34].	9
2.7	Representação da estrutura atômica do fulereno C_{60} na sua forma 3D.	10
3.1	14
4.1	Na imagem a direita, temos a representação da molécula DCMBQ otimizada com os respectivos elementos químicos que compõem a molécula, os números referenciando a posições dos átomos na molécula. Na imagem à esquerda temos as distâncias das ligações químicas entre os átomos [37].	26
4.2	Mapa de Potencial Eletrostático: Regiões com acúmulo de elétrons em vermelho, regiões com falta de elétrons em azul e regiões neutras em verde. [37].	27
4.3	(a) Níveis de energia da molécula de DCMBQ, (b) densidade de carga para o LUMO e (c) densidade de carga para o HOMO [37].	28
4.4	Vistas superior e lateral das estruturas otimizadas da molécula DCMBQ interagindo com o grafeno em diferentes posições. As esferas preta, vermelha, verde e branca representam os átomos de C, O, Cl e H, respectivamente [37].	29

4.5	Estruturas de bandas eletrônicas para (P) a camada de grafeno puro e (a)-(f) diferentes configurações da molécula DCMBQ adsorvida na camada de grafeno, que correspondem às configurações mostradas nas Figuras 4.4 (I)-(VI), respectivamente. A linha vermelha pontilhada corresponde ao nível de Fermi [37].	32
4.6	Plot da densidade de carga da molécula DCMBQ interagindo com a camada de grafeno para as configurações eletrônicas apresentadas na Figura 4.5 (a)-(f) nas seguintes regiões: (a)-(b) -4,83 eV a -4,52 eV, (c) -4,88 eV a -4,58 eV e (d)-(f) -5,12 eV to -4,60 eV. O valor da isosuperfícies utilizado foi $0,005e/A^3$ para todas as isosuperfícies [37].	33
4.7	Vistas lateral e superior das estruturas otimizadas para a interação da molécula DCMBQ com os NTC (a) (17,0), (b) (10,10), (c) (8,0) e (d) (5,5) considerando um átomo de carbono do NTC posicionado no centro do anel aromático da molécula (identificado por I) e o anel aromático da molécula paralelo a um anel aromático do NTC (identificado por II). As esferas preta, vermelha, verde e branca representam os átomos de C, O, Cl e H, respectivamente [37].	34
4.8	Estrutura de bandas para (P) NTC (17,0) puro e [(I) e (II)] para as configurações mostradas na Figura 4.7 (a) I e II, respectivamente. A linha pontilhada vermelha representa a energia de Fermi [37].	36
4.9	Plot da densidade de carga (a) e (b) (isosuperfície 0,0036 estados/Ry) para o NTC (17,0) interagindo com a molécula DCMBQ para as estruturas de banda apresentadas na Figura 4.8 (I) e (II), respectivamente, em torno do nível de Fermi [37].	37
4.10	Estrutura de banda do NTC (10,10) (P) puro e [(I) e (II)] das diferentes configurações da DCMQB adsorvida no NTC (10,10), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.7 (b) I e II, respectivamente. A energia de Fermi é representada pela linha vermelha pontilhada [37].	38
4.11	Densidade local de carga do NTC (10,10) interagindo com a DCMQB. O plot refere-se a configuração eletrônica da Figura 4.10 (I) e (II) na região em torno do nível de Fermi. Uma isosuperfície de 0,0036 estados/Ry foi usada [37].	38
4.12	Estrutura de bandas para (P) NTC (8,0) puro e [(I), (II)] para as configurações da molécula DCMBQ adsorvida no NTC (8,0), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.7 (c) I e II, respectivamente. A linha pontilhada vermelha representa a energia de Fermi [37].	39
4.13	Plot da densidade de carga (isosuperfície 0,004 estados/Ry) para o NTC (8,0) interagindo com a molécula DCMQB para as configurações eletrônicas apresentadas na Figura 4.12 (I) e (II) em torno do nível de Fermi [37].	40

- 4.14 Estrutura de banda para (P) NTC (5,5) puro e [(I) e (II)] diferentes configurações da molécula DCMBQ adsorvida no NTC (5,5), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.7 (d) I e II, respectivamente. A energia de Fermi é representada pela linha pontilhada vermelha [37]. 41
- 4.15 Plote da densidade de carga (a) referente a configuração eletrônica da Figura 4.14 (I) e (b) referente a configuração eletrônica da Figura 4.14 (II) em torno do nível de Fermi. Uma isosuperfície 0,0036 estados/Ry foi utilizada [37]. 41
- 4.16 Esquema superior e lateral das estruturas otimizadas da molécula DCMBQ interagindo com o fulereno C_{60} nos diferentes sítios. As esferas preta, vermelha, verde e branca representam os átomos de C, O, Cl e H, respectivamente [37]. 42
- 4.17 Densidade de Estado (DOS) para o fulereno C_{60} puro (P) e [(a), (b) e (c)] diferentes configurações da molécula DCMBQ adsorvida no fulereno C_{60} , as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.16 (a)-(c), respectivamente. O nível de Fermi é representado pela linha pontilhada vertical [37]. 44
- 4.18 (a)-(c) Plot da densidade de carga (isosuperfície 0,004 estados/Ry) para a molécula DCMBQ interagindo com o fulereno C_{60} nas configurações eletrônicas apresentadas na Figura 4.17 (a)-(c), respectivamente, ao redor do nível de Fermi [37]. 45

Lista de Tabelas

4.1	Distâncias mais curtas entre a molécula e o grafeno (D) e a transferência de carga calculada para todas as configurações mostradas na Figura 4.4. O sinal de mais nos valores da transferência de carga indica que a molécula DCMBQ recebe carga eletrônica do grafeno.	30
4.2	Energias de ligação calculadas para cada configuração mostrada na Figura 4.4, usando os funcionais LDA (E_{lig}^{lda}) e vdW-DF/DRSLL (E_{lig}^{vdw}). A energia (E_{lig}^{bsse}) corresponde a E_{lig}^{lda} com correção BSSE.	31
4.3	Energias de ligação calculadas para cada configuração mostrada na Figura 4.7, usando os funcionais LDA (E_{lig}^{lda}) e vdW-DF/DRSLL (E_{lig}^{vdw}). A energia (E_{lig}^{bsse}) corresponde a E_{lig}^{lda} com correção BSSE [37].	35
4.4	Distâncias mais curtas entre a molécula e os nanotubos (D) e a transferência de carga calculada para todas as configurações mostradas na Figura 4.7. O sinal de mais nos valores da transferência de carga indica que a molécula DCMBQ recebe carga eletrônica do nanotubo.	42
4.5	Energias de ligação calculadas para cada configuração mostrada na Figura 4.16, usando os funcionais LDA (E_{lig}^{lda}) e vdW-DF/DRSLL (E_{lig}^{vdw}). A energia (E_{lig}^{bsse}) corresponde a E_{lig}^{lda} com correção BSSE.	43
4.6	Menores distâncias entre a molécula DCMBQ e o C_{60} (D), energia de gap (E_g) e a transferência de carga calculada para as configurações mostradas na Figura 4.16. O sinal de mais na transferência de carga valores indica que a molécula DCMBQ recebe carga eletrônica.	43

Lista de Siglas e Abreviaturas

C_{60}	Fulereo como 60 átomos
CMOS	Transistores de efeito de campo
DBBQ	2,6-dibromo-1,4-benzoquinona
DBP	<i>Chlorination disinfection byproducts</i>
DCBQ	2,6-dicloro-1,4-benzoquinona
DCMBQ	2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona
DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DNA	Ácido desoxirribonucleico
FET	<i>Field-effect transistors</i>
GGA	Aproximação do gradiente generalizado
GO	<i>Graphene oxide</i>
GO/Alg	<i>Oxide/alginate</i>
GSH	Glutathiona celular
HBQs	Halobenzoquinonas
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
KS	Kohn-Sham
LDA	Aproximação de densidade local
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MWCNTs	<i>Multi-wall carbon nanotubes</i>
NTC	Nanotubos de carbono

NTCs	Nanotubos de carbono
ROS	Espécies reativas de oxigênio
SWCNT	<i>Single-wall carbon nanotube</i>
TCBQ	2,3,6-tricloro-1,4-ben-zoquinona
vdW-DF/DRSL	Correção de Van der Waals

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	x
Lista de Abreviaturas	xii
1 Introdução	1
2 Nanoestruturas de carbono	4
2.1 Grafeno	4
2.1.1 Algumas aplicações do grafeno	7
2.2 Nanotubos de Carbono	7
2.2.1 Algumas aplicações das nanotubos de carbono	9
2.3 Fulereo	10
2.3.1 Algumas aplicações do fulereo	11
3 Fundamentação Teórica	13
3.1 Sistemas Multieletrônicos	13
3.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	14
3.2 Teoria do Funcional da Densidade	17
3.2.1 Equações básica da DFT	19
3.2.2 Termo de troca e correlação	21
3.3 Método do Pseudopotencial	22
3.4 Detalhes computacionais	24
4 Resultados e discussões	26
4.1 Molécula 2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona	26
4.2 Grafeno interagindo com DCMBQ	28
4.3 Nanotubo de carbono interagindo com DCMBQ	33
4.4 Fulereo interagindo com DCMBQ	42
5 Considerações Finais	46

Capítulo 1

Introdução

A preocupação com a qualidade do meio ambiente nas últimas décadas é decorrente principalmente do grande crescimento populacional e mudanças tecnológicas que levam a um aumento no volume e variedade de substâncias poluentes descartadas. Como resultado, tem-se o comprometimento dos recursos naturais principalmente nos países em desenvolvimento. Neste sentido, a qualidade da água merece especial atenção devido à sua importância para a sobrevivência dos seres vivos em geral.

A água é uma substância essencial para a manutenção da vida, estando ela presente em todos os organismos vivos. No corpo humano a água é a substância mais abundante, sendo de fundamental importância para o bom funcionamento de variadas funções vitais [1]. A baixa qualidade da água consumida é um dos maiores fatores que afetam a saúde humana, uma vez que a água contaminada está diretamente ligada à transmissão de vários tipos de doenças, causada por bactérias, parasitas, protozoárias e vírus, sendo uma das principais causas de mortalidade e morbidade em todo mundo [2].

A forma de fornecer água potável de qualidade, sem apresentar riscos à saúde, é por meio do tratamento da mesma, a fim de eliminar qualquer tipo de contaminação. As águas do tipo superficiais, são mais propícia à contaminação, necessitam passar, inicialmente, por uma série de procedimento de limpeza em uma estação de tratamento, e por fim, pelo processo de desinfecção, que consiste em aplicar cloro a água para eliminar micro-organismo causadores de doenças, esse tipo de processo de desinfecção também é aplicado em águas subterrâneas, antes da distribuição para os usuários [3].

A desinfecção é um processo importante no tratamento de água potável, pois fornece uma desativação de agentes patogênicos aquáticos. No processo de desinfecção da água utilizando cloro são gerados alguns subprodutos de desinfecção (*chlorination disinfection byproducts* - DBPs), as halobenzoquinonas (HBQs), são formados através de reações entre o cloro e a matéria orgânica natural presente na água [4].

Estudos epidemiológicos relacionam o consumo prolongado de água potável, que passaram pelo procedimento de desinfecção por cloro, aos possíveis índices de aumento de câncer

de bexiga, reto e cólon [5, 6]. As HBQs compõem um grupo de DBPs, que possivelmente estão relacionados a esses índices de aumento de câncer de bexiga. Na literatura foi comprovado a existências das HBQs 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona (DCBQ), 2,3,6-tricloro-1,4-benzoquinona (TCBQ), 2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona (DCMBQ) e 2,6-dibromo-1,4-benzoquinona (DBBQ) em efluentes de planta de tratamento de água potável [7, 8].

Estudos mostraram que das HBQs, a molécula 2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona (DCMBQ) induz maior taxa citotoxicidade e genotoxicidade, pois podem induzir a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS), esgotar a glutathiona celular (GSH) e danificar DNA e proteínas em linhagens celulares de mamíferos [9, 5]. Embora muitas pesquisas toxicológicas tenham se concentrado no entendimento da toxicodinâmica das HBQs, pouca atenção tem sido dada à remoção das HBQs do ambiente.

Diante do exposto, fica clara a necessidade de desenvolver processos, para identificar e destruir estes poluentes. Uma possível solução para a remoção ou detecção dessas substâncias tóxicas do meio ambiente é utilizar as nanoestruturas de carbono que hoje são vistas como possíveis filtros ou sensores de substâncias tóxicas [10, 11, 12]. Nanomateriais à base de carbono têm sido usados para aplicações de adsorção devido às suas propriedades estruturais e eletrônicas, estabilidade química, grande área de superfície, tamanho pequeno, baixa densidade, regeneração potencial e reutilização [13, 14].

O grafeno [15], os nanotubos de carbono (NTC) [16] e o fulereno (como C_{60}) [17] foram investigados como adsorventes relevantes devido às suas áreas de superfície [18, 19, 20] e tornaram-se adsorventes importantes para purificação de água [21].

O grafeno veem se mostrando com grande potencial para a remoção ou detecção de moléculas tóxicas [10, 22]. Estudos comprovam que o grafeno é eficaz na remoção de um poluente perigoso, a dioxina, através da interação entre os anéis de benzeno da dioxina e os anéis do grafeno [23, 24]. Os fulerenos, que possuem geometria descrita como cilíndrica, elipsoide ou esférica (ou uma combinação destes) [13] apresentam alta estabilidade química e térmica e têm sido estudados como potenciais adsorventes. Os fulerenos têm mostrado boa capacidade de sorção para a remoção de poluentes orgânicos, como compostos alifáticos, cíclicos e aromáticos de soluções [25]. NTC são adsorventes ativos para a eliminação de inúmeros adsorvatos. Eles são atraentes para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos da água devido à sua alta proporção e poros grandes tamanho [25, 26, 27].

O estudo da adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos sobre nanoestrutura de carbono podem destacar o uso deste nanomaterial como um adsorvente para controlar a poluição ambiental. As nanoestruturas de carbono (grafeno, NTC e C_{60}) tornaram-se bons dispositivo para adsorção de moléculas de poluentes devido às mudanças em sua condutividade, uma vez que as moléculas adsorvidas podem atuar como aceptores ou doadores de elétrons [11, 26].

Devido as excepcionais características das nanoestruturas de carbono, um grande en-

tendimento de suas propriedades físicas e químicas interagindo com poluentes ambientais se faz necessário. A investigação através da simulação computacional é particularmente importante, pois o estudo computacional de sistemas nanoestruturados constitui atualmente uma ferramenta imprescindível para prática científica, capaz de fazer predições de propriedades físico-químicas destes sistemas e garantindo um melhor entendimento dos resultados experimentais [11].

Neste trabalho, realizamos cálculos *ab initio* (primeiros princípios) a fim de analisarmos as alterações nas propriedades eletrônicas, estruturais e energéticas da molécula DCMBQ interagindo com o grafeno, NTC e fulereno C_{60} . Estudos *ab initio* são fundamentais em nanociência, pois fornecem informações sobre as propriedades físicas e químicas dos materiais antes mesmo de sua síntese.

Esta dissertação está dividida em quatro partes: No capítulo 2 apresentamos uma revisão das propriedades das nanoestruturas de carbono (grafeno, nanotubos de Carbono e fulereno) e possíveis aplicações. No capítulo 3 descreveremos a teoria empregada nesta dissertação para efetuar as simulações utilizadas neste trabalho. No capítulo 4 apresentaremos os resultados obtidos através da abordagem de primeiros princípios para a molécula DCBMQ interagindo com o grafeno, nanotubo de carbono e fulereno C_{60} , onde verificamos as modificações nas propriedades destas nanoestruturas. Finalmente, no capítulo 5, apresentaremos as conclusões sobre os resultados obtidos.

Capítulo 2

Nanoestruturas de carbono

Os materiais a base de carbono tem chamado muita atenção pois fazem parte de um grupo muito importante de nanomateriais que tem despertado interesse devido as potenciais aplicações, bem como suas propriedades não dependerem somente da composição e estrutura mas também da forma e tamanho.

Dentre os materiais a base de carbono, destacamos o grafeno, os nanotubos e o fulereno C_{60} , que possuem uma vasta aplicação em diferentes áreas do conhecimento. Algumas destas aplicações podemos citar: o processo de purificação e descontaminação de água, produção de sensores e biossensores e produção de transistores do tipo FET (*field-effect transistors*) - com performance superiores aos encontrados em dispositivos baseada em silício. Neste capítulo temos iremos descreve o grafeno, os nanotubos de carbono e o fulereno, abordando suas principais propriedades bem apresentar alguns trabalhos já existentes na literatura abordando as nanoestruturas de carbono.

2.1 Grafeno

O grafeno é um material bidimensional, possuindo apenas um átomo de espessura, de estrutura em forma de favo de mel. Ele foi isolado e caracterizado, pela primeira vez, em 2004, pelos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov em um processo conhecido como *Scotch Tape*, método que consiste em utilizar uma fita adesiva para esfoliar o grafite até uma única camada [15, 28].

O grafeno é considerado, teoricamente, como o bloco de construção básica para outros materiais como para os fulerenos, nanotubos de carbono e grafite. A Figura 2.1 mostra que o grafeno ao se enrolado, em forma de uma esfera, obtemos o fulereno, e ao enrolando a folha de grafeno, em forma cilíndrica, formamos os nanotubo de carbono ou se ele for empilhado formamos o grafite.

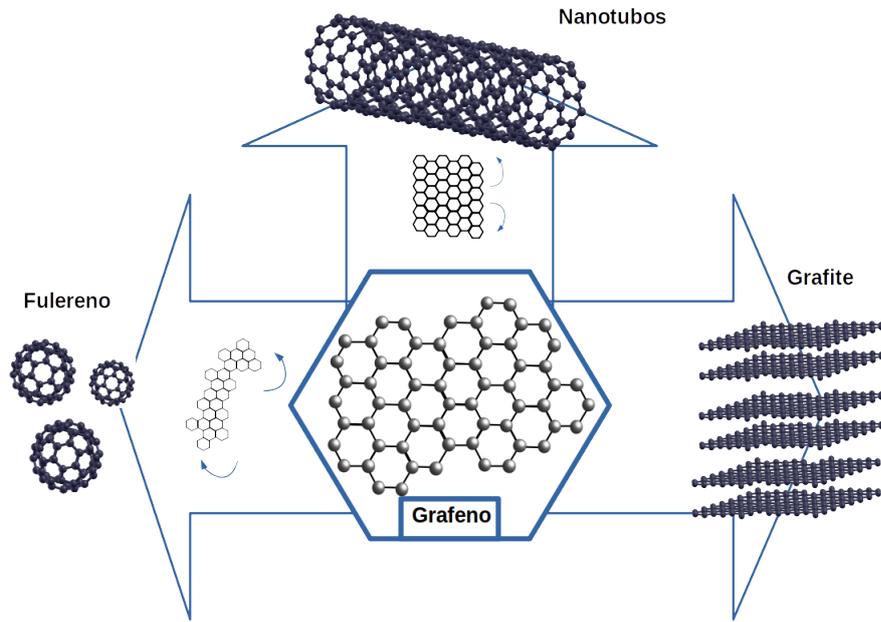


Figura 2.1: Ilustração das nanoestruturas de carbono formadas a partir do grafeno [29].

Os átomos de carbono, no grafeno, têm seus orbitais s , p_x e p_y formando uma hibridização sp^2 , este tipo de orbital híbrido é responsável pelo arranjo trigonal plana, responsável pela forma bidimensional, formando três ligações tipo- σ , que torna a estrutura estável e flexível, e os orbitais p_z , formam ligações tipo- π [36].

A estrutura formada pelo vértices da rede do grafeno não é descrita como uma rede de Bravais [35], pois um observador no ponto A ao ir para um ponto B , conforme é mostrado na Figura 2.2, observará que o arranjo e a orientação não serão as mesmas, pois a vista do ponto B é vista do ponto A girada em 180° . Para contornar isso a estrutura do grafeno pode ser descrita como uma rede de Bravais triangular bidimensional com dois átomos na base por célula unitária, conforme ilustrado na Figura 2.3.

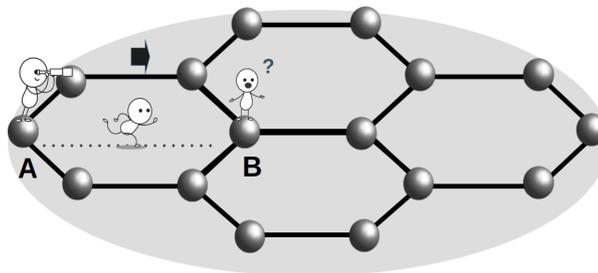


Figura 2.2: Ilustração da rede do grafeno, um observador no ponto B não observa o mesmos arranjo e orientação que no ponto A [37].

Os vetores da rede direta do grafeno \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , conforme é mostrado na Figura 2.3,

podem ser escritos em coordenadas cartesianas como sendo:

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right) \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = a \left(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (2.1)$$

onde $a \approx 1,42 \text{ \AA}$ é a distância entre os átomos de carbono.

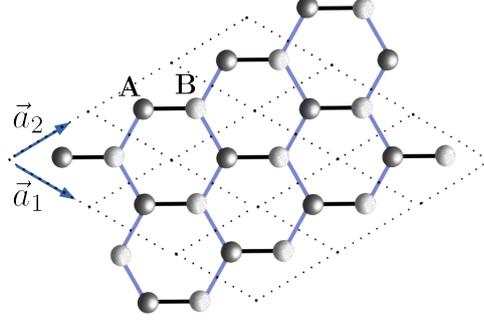


Figura 2.3: Ilustração da rede direta do grafeno com os vetores da rede direta \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , A e B representam os átomos de carbono [30].

A partir da rede direta, utilizando a relação de ortogonalidade entre os vetores da rede direta e rede recíproca $a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}$, obtemos os vetores da rede recíproca, dado pela equação:

$$\vec{b}_1 = \frac{\pi}{a} \left(\frac{2}{3}, -\frac{2}{\sqrt{3}} \right) \quad \text{e} \quad \vec{b}_2 = \frac{\pi}{a} \left(\frac{2}{3}, \frac{2}{\sqrt{3}} \right). \quad (2.2)$$

A Figura 2.4 mostra a primeira zona de Brillouin (BZ) do grafeno, sendo obtida utilizando os vetores da rede recíproca, equação (2.2), construindo uma célula primitiva de Wigner-Seitz [38]. Os pontos Γ , K e M representam pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin.

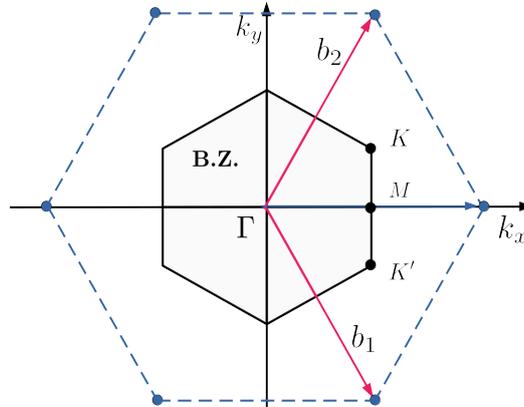


Figura 2.4: Rede recíproca do grafeno, linhas pontilhadas, obtida a partir dos vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 , B.Z é a primeira zona de Brillouin e Γ , K e M é a representação dos pontos de alta simetria [32].

2.1.1 Algumas aplicações do grafeno

Na tentativa de minimizar a poluição da água, são aplicados vários procedimentos físicos, químicos e biológicos para eliminar os poluentes de águas contaminadas. Entre todas as abordagens de tratamento, a adsorção tem sido amplamente reconhecida como a mais promissora, devido à sua alta eficiência. A adsorção é amplamente empregada como um método eficaz para remover uma ampla variedade de contaminantes, destacando-se por sua notável capacidade de retenção e remoção de substâncias indesejadas [45][46]. Ao longo dos últimos anos, os pesquisadores testam uma variedade de adsorventes desenvolvidos por diferentes tipos de materiais, sendo os nanomateriais de carbonos mais promissores [47]. Agora vamos abordar algumas pesquisas que utilizam o grafeno e seus derivados como adsorventes para tratamento de água.

Uma das características que tornam o grafeno um ótimo adsorvente é por possuir uma grande área superficial de contato, com isso, muitas pesquisas trabalham com o grafeno como matéria prima para geração de compósitos para o uso como adsorventes para remoção de poluentes de efluentes [49]. A aplicação dos compósitos de grafeno como adsorventes mostram desempenhos de remoção aprimorados, como exemplo, temos o óxido de grafeno/alginato - *oxide/alginate* (GO/Alg) que se mostrou uma alternativa para potencializar a remoção de corantes de efluentes [50]. Um outro compósito é o óxido de grafeno - *graphene oxide* - (GO) que testado como adsorvente mostrou que oferece um processo rápido e não tóxico para a remoção de antibióticos da água [51].

Estudos também mostram que o grafeno, quando em pó, pode ser utilizado como estrutura mesoporosa para adsorver gases de compostos orgânicos voláteis, compostos aromáticos como tolueno e xileno, que são altamente prejudiciais à saúde, em várias concentrações [52].

2.2 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (NTCs) são estruturas cilíndricas que devido a razão entre seu comprimento e o seu diâmetro podem ser considerados uma nanoestrutura unidimensional. Os NTCs estão entre os materiais mais fortes, flexíveis e resistentes conhecidos na natureza, apresentando um módulo de Young¹ da ordem de 1,2 TPa [39]. Como dito anteriormente, os nanotubos de carbono do ponto de vista teórico, podem ser gerados enrolando uma folha de grafeno, sendo que para uma única folha de grafeno temos a formação de nanotubos de paredes simples (*single-wall carbon nanotube* - SWCNT), e

¹Módulo de Young (Y) é uma medida da rigidez de um material e indica a facilidade com que um material pode ser deformado sob tensão. Ele é calculado utilizando a expressão $Y = \sigma/\varepsilon$, onde σ é denominada tensão (força por unidade de área da seção reta), e ε é denominada elongação (variação relativa do comprimento l do fio $\Delta l/l$).

para múltiplas folhas de grafeno os nanotubos de carbono de parede múltipla (*Multi-wall carbon nanotubes* - MWCNTs). A quiralidade dos NTCs pode ser compreendida a partir do grafeno, considerando os vetores de base a_1 e a_2 de uma rede de grafeno (ver Figura 2.5), sendo o vetor quiral C_h , segundo a notação de Hamada (n, m) [40], expresso como:

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m). \quad (2.3)$$

sendo n e m inteiros arbitrários.

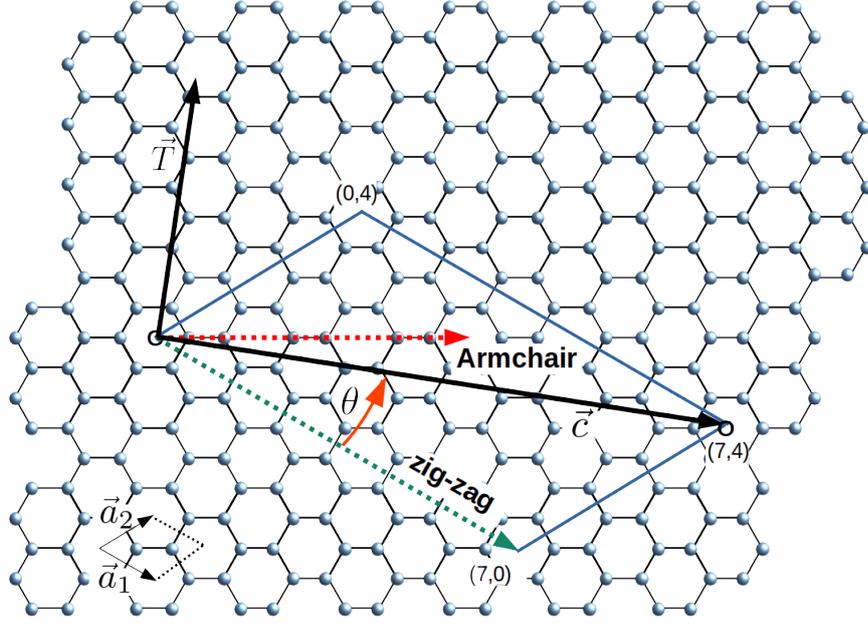


Figura 2.5: Representação esquemática da camada de grafeno, mostrando os vetores da rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 [33].

A direção do \vec{C}_h é medida através do ângulo quiral θ , definido como o ângulo entre a_1 e C_h , descrito da seguinte forma:

$$\theta = \arccos \left(\frac{\vec{a}_1 \cdot \vec{C}_h}{|a_1| |C_h|} \right). \quad (2.4)$$

O vetor de translação (\vec{T}), que determina a direção do eixo do tubo, é obtido com uma combinação linear do vetores de base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , sendo descrito da seguinte forma:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2, \quad (2.5)$$

onde t_1 e t_2 são números inteiros.

Através do vetor quiral \vec{C}_h também podemos obter o diâmetro do nanotubo, como:

$$d = \frac{L}{\pi} = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = a_0 \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}{\pi}, \quad (2.6)$$

sendo L o comprimento da circunferência do nanotubo e $a_0 = a\sqrt{3}$.

Três tipos de NTCs podem ser obtidos enrolando a folha de grafeno e considerando o ângulo quiral. O primeiro deles surge quando o ângulo quiral é $\theta = 0^\circ$, o que implica em $\vec{C}_h \equiv (n, 0)$ e temos um NTC zigzag (Figura 2.6 (a)). O segundo NTC surge quando o ângulo quiral é $\theta = 30^\circ$, o que implica em $\vec{C}_h \equiv (n, n)$ e temos um NTC armchair (Figura 2.6 (b)). Por último, se $0^\circ < \theta < 30^\circ$ implicando em $\vec{C}_h \equiv (n, m)$, temos os NTC denominados quiral (Figura 2.6 (c)).

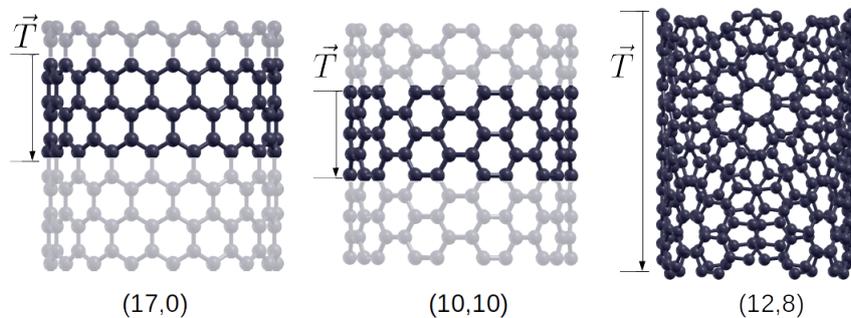


Figura 2.6: Os três tipos de nanotubo: (a) zigzag (17,0), (b) armchair (10,10) e (c) quiral (12,8) [34].

O motivo dos NTCs terem atraído tanta atenção deve-se a suas propriedades eletrônicas interessantes, pois, os NTCs podem ter característica metálicas ou semicondutora dependendo de seu diâmetro e da sua quiralidade, ou seja, dos valores de m e n e do vetor quiral \vec{C}_h [38]. É bem conhecido que todos os nanotubos arm-chair (n, n) são metálicos. Por outro lado, os nanotubos zigzag $(n, 0)$ e quirais são metálicos apenas se a diferença entre m e n for múltiplo de 3. Portanto, se nos nanotubos zigzag e quirais a diferença entre m e n não for múltiplo de 3, são semicondutores com gap de energia inversamente proporcional ao diâmetro do tubo [38].

2.2.1 Algumas aplicações das nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono possuem grande potencial para várias aplicações de dispositivos eletrônicos, isso devido a sua mobilidade de portadores de carga extremamente alta [53]. Onde estudos mostram possíveis transistores de efeito de campo CMOS baseados em nanotubos [54].

Os nanotubos de carbono também são utilizados como eletrodos em baterias de íons de lítio, o que aumenta sua capacidade e eficiência [55]. Além disso, os nanotubos de carbono

também são utilizados como sensores para detectar gases, líquidos, e outras substâncias, tornando-os úteis em aplicações de monitoramento ambiental [56].

Na eletrônica, estudos mostram que os nanotubos de carbono são utilizados como base de construção de transistores e circuitos integrados, com desempenho superior ao de silício [57]. Eles também são adicionados a materiais compósitos para melhorar sua resistência e condutividade, tornando-os úteis em aplicações aeroespaciais e de engenharia de materiais [58].

No campo da energia, os nanotubos de carbono são utilizados para armazenar e converter energia, incluindo aplicações em painéis solares e baterias [59]. Além disso, eles também são estudados para seu potencial uso em biomedicina, incluindo terapia gênica e imunoterapia [60].

2.3 Fulereno

O fulereno é um alótropo do carbono, de ligações covalentes, onde os átomos formam uma estrutura de topologia de malha fechada. O fulereno foi descoberto em 1985 pelos americanos Robert Curl, Richard Smalley da Universidade de Rice, e pelo britânico Harold Kroto da Universidade de Sussex, na tentativa de esclarecer o mecanismo de formação das moléculas de carbono de cadeias longas. Eles utilizaram a técnica de vaporização a laser de materiais refratários, para vaporizar discos de grafite em rotação, mediante aquecimento pontual pela iluminação com laser de alta energia. Através desta experiência estes pesquisadores demonstraram a existência de uma nova família de formas elementares de carbono, os fulerenos, moléculas "ocas" de carbono contendo anéis pentagonais e hexagonais [17].



Figura 2.7: Representação da estrutura atômica do fulereno C_{60} na sua forma 3D.

Os fulerenos são compostos de carbonos não de uma forma planar como no grafeno, mas de uma forma distorcida, de maneira que os diversos carbonos se inclinam sobre si mesmos, formando uma superfície fechada, ao contrário da superfície aberta do grafeno. Geralmente, na literatura, os fulerenos são representados pela fórmula C_n , sendo n o número de átomos de carbonos que constitui a estrutura do fulereno.

O C_{60} , também chamado de *buckminsterfullerene* ou *buckyball*, é o fulereno mais conhecido, possuindo 60 átomos de carbono em um arranjo semelhante a uma bola de futebol, com 20 faces pentagonais, 12 faces hexagonais, cuja hibridização é uma mistura do tipo sp^2 e sp^3 e com diâmetro de aproximadamente 7,00 Å [41], como ilustrado na Figura 2.7.

As propriedades físicas dos fulerenos, em especial o C_{60} e C_{70} , foram bastante exploradas, tanto do lado experimental como teórico. Cálculos teóricos, realizados para C_{60} , mostraram que são moléculas bastante rígidas, possuindo um módulo de bulk² entre 717 – 903 GPa, quase 1,6 vezes maior do que o valor do diamante [42, 43]. Do ponto de vista eletrônico o C_{60} é um semicondutor com gap de energia de aproximadamente 1,90 eV [44].

2.3.1 Algumas aplicações do fulereno

A aplicação da adsorção por fulereno tem sido objeto de intensos estudos devido às suas propriedades únicas, capacidade de formar complexos estáveis com outros materiais e modificabilidade para incorporar grupos funcionais [61].

Estudos mostram que o fulereno tem sido utilizado como material de base para a produção de supercondutores, sensores, dispositivos de captura de energia solar e dispositivos de armazenamento de energia [63]. Além disso, o fulereno tem sido estudado como um vetor para a administração de medicamentos, devido à sua capacidade de proteger e liberar medicamentos com eficiência [63].

Na medicina, o fulereno tem sido investigado como uma alternativa aos materiais de diagnóstico convencionais. Estudos têm mostrado que o fulereno pode ser usado como agente de contraste em imagens médicas, assim como na entrega de medicamentos ao corpo [64]. Além disso, o fulereno tem sido estudado como um potencial tratamento para doenças neurodegenerativas, como a doença de Alzheimer, devido à sua capacidade de se ligar a proteínas e outras moléculas importantes no cérebro [65].

O fulereno é uma opção promissora para a remoção de poluentes aquáticos, como metais pesados e compostos orgânicos. O fulereno tem sido utilizado com sucesso na remoção de metais pesados, como chumbo, cádmio e níquel, graças às suas propriedades únicas, como a alta superfície específica e a facilidade de modificação [67].

Estudos têm mostrado que o fulereno pode ser modificado com grupos funcionais específicos para melhorar a sua capacidade de adsorção. Além disso, a combinação de fulerenos com outros materiais, como zeólitos e outros, tem sido explorada para melhorar ainda mais sua capacidade de remoção de poluentes aquáticos [67].

²O módulo de bulk, também conhecido como módulo volumétrico, é uma medida da resistência de um material à compressão. Ele é definido como a razão entre a pressão aplicada e a diminuição fracionária de volume do material. Em outras palavras, representa a quantidade pela qual o volume de um material diminui quando submetido a uma pressão aplicada. Matematicamente, o módulo de bulk (K) pode ser expresso como: $K = -V(dP/dV)$ de uma estrutura isolada

A aplicação do fulereno na remoção de compostos orgânicos poluentes, como óleos e hidrocarbonetos, também tem sido amplamente estudada, com resultados promissores. Estudos têm mostrado que o fulereno pode ser utilizado como um eficiente agente de adsorção para remover estes compostos poluentes da água [68].

Capítulo 3

Fundamentação Teórica

3.1 Sistemas Multieletrônicos

Para estudarmos as propriedades físicas e químicas de moléculas e sólidos, a partir de cálculos de primeiros princípios, temos como ponto de partida resolver a equação de Schrödinger independente do tempo, cuja forma é mostrada na equação:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.1)$$

sendo \hat{H} o operador hamiltoniano, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ a função de onda total do sistema, $\vec{r} = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ e $\vec{R} = (R_1, R_2, \dots, R_N)$ as coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente.

Para resolver a equação (3.1), inicialmente temos que determinar o hamiltoniano do sistema. Considerando que não há potenciais externos e que os efeitos relativísticos são desprezíveis, o hamiltoniano é representado pela equação:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = & - \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \\ & - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Como forma de simplificar, os termos do hamiltoniano estão em unidades atômicas, o comprimento é dado em unidades do raio de Bohr ($a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$) e a energia em unidades da energia de Hartree ($E_H = me^4/4\pi\epsilon_0\hbar^2$), que é o mesmo que considerar as constantes: $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$. com isso temos:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}, \quad (3.3)$$

sendo:

- $\hat{T}_N = -\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2$ o operador de energia cinética nuclear;
- $\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2$ o operador de energia cinética eletrônica;
- $\hat{V}_{Ne} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}$ o operador de energia potencial referente à atração elétron-núcleo;
- $\hat{V}_{ee} = \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|}$ o operador de energia potencial repulsiva elétron-elétron;
- $\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$ o operador de energia potencial repulsiva núcleo-núcleo.

A equação de Schrödinger (3.1) admite solução exata apenas para o átomo de hidrogênio, para sistemas mais complexos, faz-se necessário o uso de aproximações, tal como a Borh-Openheimer.

3.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Como forma de simplificar o cálculo de sistema multieletrônico, a aproximação de Born-Oppenheimer [73], parte inicialmente em desacoplar o movimento dos núcleos e elétrons, isso é possível quando levamos em conta a desigualdade entre as suas massas, $M_n/m_e \gg 1$, onde os núcleos se movem bem mais lentamente que os elétrons, como podemos observar a representação na figura 3.1, considera-se os núcleos como fixo.

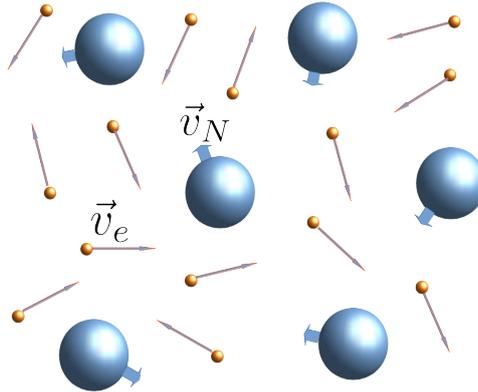


Figura 3.1: Representação de sistema com N elétrons com as velocidades \vec{v}_e e M núcleo com velocidades \vec{v}_N [37].

Levando em conta que os núcleos estão fixo, o termo de energia cinética nuclear \hat{T}_N da equação (3.3), é muito menor que os outros termos, sendo considerado nulo, desta forma o hamiltoniano para o núcleo fixo é dado pela equação:

$$\hat{H}_{fix} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{NN}. \quad (3.4)$$

Sendo o termo \hat{V}_{NN} passa a ser uma constante, e $\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e$ é o Hamiltoniano eletrônico.

Uma das propriedade do hamiltoniano eletrônico \hat{H}_{ele} é que ele comuta com as coordenadas nucleares. Isso significa que existem autofunções simultâneas para o operador \hat{H}_{ele} e \mathbf{R} . A resolução da equação

$$\hat{H}_{ele}\chi_m(r; R) = \varepsilon_m(R)\chi_m(r; R) \quad (3.5)$$

fornece uma função de onda eletrônica $\chi_m(r, R)$ e a energia eletrônica $\varepsilon_m(R)$. Onde $\chi_m(r, R)$ depende das coordenadas eletrônicas, enquanto as coordenadas nucleares são apenas parâmetros. A energia total do hamiltoniano com núcleo fixos, equação 3.4, é dado pela soma da energia eletrônica $\varepsilon_m(R)$ e a energia de interação colombiana entre os núcleos.

$$E(R) = \varepsilon_m(R) + \frac{1}{2} \sum_{I \neq j} \frac{Z_j Z_I}{|R_j - R_I|}. \quad (3.6)$$

A função de onda total do sistema, equação 3.1, pode ser escrita como uma combinação linear das funções de onda eletrônica $\chi_m(r; R)$, conforme é mostrado na equação 3.7.

$$\psi(r, R) = \sum_m \phi_m(R)\chi_m(r; R), \quad (3.7)$$

onde $\phi_m(R)$ é um coeficiente da expansão que depende explicitamente de \mathbf{R} . Substituindo a equação 3.7 em (3.1), o hamiltoniano da equação 3.2 pode ser escrito como: $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_N + \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{NN}$, obtemos a seguinte equação:

$$\left(-\sum_{j=1}^M \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2 + \hat{H}_{ele} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq j} \frac{Z_j Z_I}{|R_j - R_I|} \right) \sum_m \phi_m(R)\chi_m(r; R) = E \sum_m \phi_m(R)\chi_m(r; R). \quad (3.8)$$

Utilizando as equações (3.5) e (3.6), podemos escrever a equação (3.8) da seguinte forma:

$$\sum_m \left(-\sum_{j=1}^M \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2 + (E_m(R) - E) \right) \phi_m(R)\chi_m(r; R) = 0. \quad (3.9)$$

Sendo que

$$\nabla_j^2 (\phi(R)\chi_m(r; R)) = (\nabla_j^2 \phi(R)) \chi_m(r; R) + 2 (\nabla_j \phi_m(R)) (\nabla_j \chi_m(r; R)) + \phi_m(R) (\nabla_j^2 \chi_m(r; R)). \quad (3.10)$$

Substituindo a equação (3.10) na equação (3.9), multiplicando por χ_n^* e integrando sobre as coordenadas eletrônicas \mathbf{r} , encontramos:

$$-\sum_{j=1}^M \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2 \phi_n(R) + (E_m(R) - E) \phi_n(R) = \sum_m \sum_{j=1}^M \frac{1}{2M_j} \cdot \left\{ 2 \int \chi_m^*(r; R) \nabla_j \chi_m(r; R) d^3r \cdot \nabla_j + \int \chi_m^* \nabla_j^2 \chi_m(r; R) d^3r \right\} \phi_m(R). \quad (3.11)$$

Definindo

$$C_{nm}(R, \nabla) = \sum_{j=1}^M \frac{1}{M_j} \left(\int \chi_n^*(r; R) \nabla_j \chi_m(r; R) d^3r \cdot \nabla_j + \right. \quad (3.12)$$

$$\left. \frac{1}{2} \int \chi_n^* \nabla_j^2 \chi_m(r; R) d^3r \right). \quad (3.13)$$

Desta forma, a equação (3.11) torna-se

$$\left(-\sum_{j=1}^M \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2 + E_m(R) \right) \phi(R) = E \phi(R) + \sum_m C_{nm}(R, \nabla) \phi_m(R). \quad (3.14)$$

O termo C_{nm} acopla diferentes estados eletrônicos. Na aproximação de Born-Oppenheimer todos coeficiente C_{nm} são considerados desprezíveis, e desta forma obtemos uma equação de Schrödinger para o movimento nuclear.

$$\hat{H}_{nucl} \phi_m(R) = E \phi_m(R), \quad (3.15)$$

sendo

$$\hat{H}_{nucl} = -\sum_{j=1}^M \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2 + E_m(R). \quad (3.16)$$

Esta aproximação somente é aplicada quando os estados eletrônicos estão fracamente acoplados, no qual não podendo ser aplicada para sistema onde há cruzamento entre curvas de potencial. Com essa aproximação é possível separar a equação de Schrödinger em uma equação para o movimento eletrônico e uma para o movimento nuclear, o que simplifica bastante o cálculo, no entanto, mesmo com essa aproximação encontrar a função de onda eletrônica não é nada trivial, pois ainda temos $3N$ variáveis para serem determinadas. Uma alternativa desenvolvida para resolver essa dificuldade está em substituir o problema envolvendo a função de onda por um que envolva a densidade eletrônica. Este método é conhecido como teoria do funcional da densidade (do inglês *Density Functional Theory* - DFT).

3.2 Teoria do Funcional da Densidade

A DFT foi desenvolvida em 1964 por Hohenberg e Kohn [74], e surgiu com uma ferramenta matemática para estudo de sistemas multieletrônicos, no qual a equação de Schrödinger com função de onda com $3N$ variáveis (se não considerarmos o spin) passa a ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis. Atualmente a DFT é um dos mais populares e bem-sucedidos métodos, *ab initio* e semi-empíricos, para estudos de estruturas eletrônica na física da matéria condensada.

A DFT está alicerçada em dois teoremas propostos por Hohenberg-Kohn que estabelecem:

- O potencial externo $V(r)$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(r)$.
- A energia do estado fundamental obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica exata do sistema no estado fundamental.

Para demonstrar o primeiro teorema consideremos dois potenciais externos diferentes \vec{V}'_{ext} e \vec{V}_{ext} , que por hipótese levam à mesma densidade de estado $n(r)$ no estado fundamental. Esses potenciais produzem funções de onda do estado fundamental Ψ e Ψ' e hamiltoniano H e H' distintos entre si. E segundo o teorema variacional temos:

$$E = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext} | \psi' \rangle \quad (3.17)$$

$$E' = \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'_{ext} | \psi \rangle, \quad (3.18)$$

ou

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle, \quad (3.19)$$

considerando a equação:

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \int n(r)v(r)d^3r, \quad (3.20)$$

substituindo a equação 3.20 na equação (3.19), obtemos:

$$E < E' + \int [v(r) - v'(r)] n(r)d^3r. \quad (3.21)$$

Se repetirmos o procedimento para $\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle$, teremos:

$$E' < E + \int [v'(r) - v(r)] n(r)d^3r, \quad (3.22)$$

ou seja,

$$E + E' < E' + E. \quad (3.23)$$

Ao impor uma densidade $n(r)$ para potenciais externo diferentes, obtemos um absurdo, a equação (3.23). Para evitar tal absurdo, concluimos, que, potenciais diferentes não podem gerar a mesma densidade do estado fundamental, ou seja, a densidade fornece exclusivamente o potencial externo. Do ponto de vista prático desse teorema, um observável pode ser determinado por um funcional da densidade eletrônica.

$$A = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = A[n(r)]. \quad (3.24)$$

Para provar o segundo teorema podemos escrever a energia total E como um funcional da densidade eletrônica, considerando o primeiro teorema.

$$E[n] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (3.25)$$

ou

$$E[n] = F[n] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle. \quad (3.26)$$

Sendo $F[n]$ um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano e o termo $\langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle$ dependente do sistema em questão.

De modo análogo a equação (3.26) temos para a energia total no estado fundamental:

$$E[n_0] = F[n_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle. \quad (3.27)$$

Sendo ψ_0 a função do estado fundamental. Como n_0 determina ψ_0 e n determina ψ . Podemos aplicar o princípio variacional, isto é:

$$E[\psi_0] \leq E[\psi], \quad (3.28)$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{V} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle \leq \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (3.29)$$

$$F[n_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle \leq F[n] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (3.30)$$

ou

$$E[n_0] \leq E[n]. \quad (3.31)$$

Escrevendo em uma forma mais simplificada, temos:

$$\begin{aligned} n \neq n_0 &\Rightarrow \psi \neq \psi_0 \text{ temos, } E > E_0 \\ n = n_0 &\Rightarrow \psi = \psi_0 \text{ temos, } E = E_0. \end{aligned}$$

Assim, provamos o segundo teorema!

3.2.1 Equações básica da DFT

Conforme os teoremas de Hohenberg e Kohn, podemos substituir a função de onda pela densidade eletrônica como objeto fundamental na equação de Schrödinger (equação 3.1). Com isso a energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sob um dado potencial externo pode ser escrito da seguinte forma:

$$E[n] = F[n] + \int v_{ext}(r)n(r)d^3r. \quad (3.32)$$

Sendo o termo $F[n] = T_e[n] + V_{ee}[n]$ o funcional universal e o segundo termo o potencial externo. Podemos separar $F[n]$ em uma parte clássica, coulombiana, $G[n]$ é uma parte puramente quântica $G[n]$, sendo um novo funcional universal, chegando na seguinte equação:

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n'(r)}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G[n]. \quad (3.33)$$

Com isso podemos escrever a equação (3.32) da seguinte forma:

$$E[n] = \int v(r)n(r)d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n'(r)}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G[n]. \quad (3.34)$$

Kohn e Sham (KS), em 1965, foram os primeiros a apresentar uma forma de cálculo de estrutura eletrônica utilizando $E[n]$ [75]. Eles desenvolveram uma aproximação para $G[n(r)]$, passando a escrevê-lo como:

$$G[n] = T_0[n] + E_{xc}[n]. \quad (3.35)$$

Na qual $T_0[n]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagente com densidade $n(r)$ e $E_{xc}[n]$ é a energia de troca (devido ao princípio de exclusão de Pauli) e correlação (devido ao movimento correlacionado dos elétrons).

$$\begin{aligned} E[n] = \int v(r)n(r)d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n'(r)}{|r-r'|} d^3r d^3r' + T_0[n] \\ + \int n(r)\varepsilon_{xc}[n(r)]dr^3, \end{aligned} \quad (3.36)$$

sendo $\varepsilon_{xc}[n(r)]dr$ a energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo.

Como consequência do teorema de Hohenberg e Kohn, a energia eletrônica do estado fundamental é obtida minimizando o funcional (3.36) em relação a densidade $n(r)$, com o vínculo de que o número total de partículas do sistema seja fixo,

$$\int n(r)d^3r = N. \quad (3.37)$$

Usando o procedimento variacional

$$\delta \left[E[n] - \mu \left(\int n(r)d^3r - N \right) \right] = 0, \quad (3.38)$$

obtemos a equação

$$\int \delta n(r) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta n} + v(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}[n] - \mu \right\} d^3r = 0, \quad (3.39)$$

onde μ é um multiplicador de Lagrange e $v_{xc}[n]$ é o potencial de exchange-correlação, definido como:

$$v_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}. \quad (3.40)$$

Escrevendo $T_0[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i' \nabla^2 \psi_i d^3r$ e dada a densidade de carga auxiliar $n(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$, que através de um cálculo autoconsistente leva a verdadeira densidade de carga do estado fundamental do sistema. A solução (3.39) satisfazendo (3.37) pode ser obtida resolvendo a equação tipo Schrödinger de elétrons não interagentes,

$$\hat{h}^{KS} \psi_i(r) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[n] \right) \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (3.41)$$

$v^{KS}[n]$ é o potencial de Kohn-Sham definido como:

$$v^{KS}(r) = v_{ext}(r) + \int \frac{n(r_1)}{|r-r_1|} dr_1 + v_{XC}(r) \quad (3.42)$$

A equação (3.41) é denominada equação de KS e \hat{h}^{KS} é o hamiltoniano de KS.

A soma dos autovalores do hamiltoniano de KS não é exatamente a energia total. A forma final da energia total de KS é dada por:

$$E[n(r)] = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n] - \int \mu_{xc}[n(r)]n(r)d^3r, \quad (3.43)$$

sendo ϵ_i os autovalores. Portanto, ao resolver as equações de KS temos o valor da energia total do estado fundamental do sistema.

3.2.2 Termo de troca e correlação

Para utilizarmos as equações de KS, na prática, é necessário considerar aproximações para calcular o termo de troca e correlação. A aproximação de densidade local (LDA), é uma das mais utilizadas para diferentes sistemas. Na LDA, considera-se que em um ponto \vec{r} a densidade de um sistema de elétrons é igual à densidade de um gás de elétrons homogêneo, cuja variação é suave na vizinhança de \vec{r} . Portanto, o funcional de troca e correlação é descrito como:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^h[n(\vec{r})] d^3r. \quad (3.44)$$

Em que $\epsilon_{xc}^h[n(\vec{r})]$ é o funcional de energia de troca e correlação por elétron em um gás homogêneo com densidade $n(\vec{r})$.

Nessa aproximação, o funcional $\epsilon_{xc}^h[n(\vec{r})]$ pode ser escrito como a adição entre o termo de troca $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ e o de correlação $\epsilon_{cor}[n(\vec{r})]$ separadamente, como segue:

$$\epsilon_{xc}^h[n(\vec{r})] = \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] + \epsilon_c[n(\vec{r})]. \quad (3.45)$$

De onde obtemos:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] \approx E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int (\vec{r}) \{ \epsilon_{xc}[n(\vec{r})] + \epsilon_c[n(\vec{r})] \} d^3r. \quad (3.46)$$

De acordo com a LDA, cada elemento de volume contribui para a energia de troca e correlação e depende somente do valor da densidade neste volume. Ao utilizarmos a LDA estamos usando a expressão da correlação de um gás de elétron homogêneo de Ceperley e Alder [76] parametrizado por Perdew e Zunger [77]. A aplicação da LDA para cálculos de sólidos e moléculas tem se mostrado muito eficiente, apresentando bons resultados para as propriedades estruturais e eletrônicas.

A LDA fornece bons resultados para cálculos sólidos e moléculas, apresentando bons resultados para as propriedades estruturais como parâmetro de rede e propriedades eletrônicas como cálculo de estrutura de bandas. Entretanto, vários resultados indicam que a LDA superestima a energia de ligação entre os átomos. Nos cálculos de estrutura de bandas, o valor do gap de energia normalmente tem um valor menor do que o valor experimental, embora a forma e a dispersão dos níveis da banda de valência e condução sejam bem representados.

Por outro lado, a LDA pode apresentar problemas quando a densidade eletrônica não

for uniforme. Para melhorar esta aproximação, podemos introduzir informações sobre a variação dessa densidade. Este tipo informação é fornecida pela aproximação do gradiente generalizado (GGA), onde a energia depende da densidade eletrônica $n(\vec{r})$ e também do gradiente $\nabla n(\vec{r})$. Desta forma, a $E_{XC}[n(\vec{r})]$ é uma função da densidade e seus gradientes, descrita como:

$$E_{exc}^{GGA}[n(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{XC}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d^3r. \quad (3.47)$$

A diferença entre as diferentes GGAs está na função $\varepsilon_{XC}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d^3r$, a qual pode ser escrita de várias formas, assim existe muitas possíveis GGAs. Este fato, faz com que diferentes GGAs levem a resultados diferentes entre si e entre aqueles fornecidos pela aproximação LDA. Dentre os diversos tipos de parametrização para a GGA, as mais utilizadas são as baseadas nos trabalhos de Perdew [78], Perdew e Wang [79], Becke [80] e Perdew, Burke e Ernzerhof [81].

3.3 Método do Pseudopotencial

Os pseudopotenciais foram introduzidos para simplificar os cálculos de estruturas eletrônicas, fazendo a substituição de um problema que envolve todos os elétrons, por outro que envolve apenas os elétrons que contribuem mais efetivamente para as ligações químicas.

O átomo pode ser considerado como composto por duas regiões, a região de caroço e a região de valência. Os elétrons mais fortemente ligados ao núcleo atômico, chamados de elétrons do caroço, não tem papel determinante nas ligações químicas. Desta forma, os estados de caroço e os potenciais forte responsáveis por ligá-los podem ser eliminados. A valência, composta por elétrons que estão fracamente ligados aos núcleos são responsáveis pelas ligações químicas, responsáveis por determinar a maioria das propriedades físicas e químicas de sólidos e moléculas.

Com o método do pseudopotencial, o átomo é separado em duas partes, uma parte mais interna delimitada por um raio arbitrário, o raio de corte r_c , onde estão localizados os elétrons do caroço e outra parte mais externa a este raio de corte, onde estão localizados os elétrons de valência. Deve-se garantir que as funções de onda dos elétrons de valência sejam ortogonais aos estados do caroço. Há um número infinito de pseudopotenciais que podem ser construídos obedecendo à condição de ortogonalidade.

Os pseudopotenciais *ab initio* são os mais utilizados dentro da DFT, principalmente aqueles que são conhecidos como pseudopotenciais de norma conservada. Podemos encontrá-los através da resolução autoconsistente da equação de Kohn e Sham considerando

o sistema simetricamente esférico. Escrevemos a parte radial dessa equação como:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + \hat{V}_{PS}^l(r) \right] R_{PS}^l(r) = \varepsilon_l R_{PS}^l(r). \quad (3.48)$$

Em que $R_{PS}^l(r)$ é a pseudofunção radial, $\hat{V}_{PS}^l(r)$ é o pseudopotencial e ε_l é a autoenergia, ambos indexados pelo número quântico azimutal l .

Reescrevendo a expressão (3.48) para $\hat{V}_{PS}^l(r)$, temos:

$$\hat{V}_{PS}^l(r) = \varepsilon_l + \frac{1}{2} \left[-\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{1}{R_{PS}^l(r)} \frac{d^2}{dr^2} R_{PS}^l(r) \right] \quad (3.49)$$

Os pseudopotenciais conhecidos como de norma conservada podem ser resumidos naqueles que apresentam as seguintes propriedades [82]:

1. os autovalores ε_l^{AE} obtidos para os estados de valência atômicos devem ser, por construção, idênticos aos autovalores ε_l^{PS} obtidos com o pseudopotencial.
2. a pseudofunção de onda, para um determinado momento angular l , deve ser igual à função de onda de todos os elétrons para $r \geq r_c$.
3. as integrais de 0 a r das densidades de carga da solução de todos os elétrons devem ser iguais às das soluções com o pseudopotencial.
4. a derivada logarítmica da pseudofunção de onda deve convergir para a função de onda de todos os elétrons para $r \geq r_c$.

A construção dos pseudopotenciais de norma conservada foi primeiramente proposta por Zunger e Cohen e consiste em usar a equação inversa do tipo Schrödinger [83].

A fim de se obter uma rápida convergência em cálculos de energia total de um sistema, isto é, uma rápida convergência das propriedades deste sistema faz-se uso de um pseudopotencial suave. No desenvolvimento de um pseudopotencial suave, leva-se em consideração o procedimento de Kerker [84], onde gera-se uma família parametrizada de pseudopotenciais de norma conservada. Primeiro, devemos fazer com que a pseudofunção de onda dentro do raio de corte r_c seja uma função analítica, que comporta-se como r^l para r pequeno e não tenha nós.

Dentro da DFT, uma das formulações mais utilizadas para o pseudopotencial de norma conservada é a de Troullier-Martins [85], que consiste em generalizar o procedimento de Kerker. A pseudofunção radial de Kerker é definida como:

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}, & \text{se } r \geq r_c \\ r^l \exp[p(r)], & \text{se } r \leq r_c \end{cases} \quad (3.50)$$

sendo R_i^{AE} é a pseudofunção, r_c é o raio de corte e $p(r)$ um polinômio de grau 4, dado por:

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^4 c_i r^i, \quad (3.51)$$

o coeficiente c_1 é desconsiderado para evitar a singularidade do pseudopotencial blindado em $r = 0$. Os quatro coeficientes do polinômio são obtidos pelas condições do pseudopotencial de norma conservada.

Desta forma, pode-se obter o pseudopotencial blindado para $r < r_c$ da equação inversa tipo Schrödinger, e a pseudofunção de onda e o pseudopotencial são funções analíticas dentro do raio de corte, permitindo assim aumentar a ordem n do polinômio $p(r)$ o método de Kerker é generalizado, sendo que os coeficientes adicionais permitem uma maior suavidade dos pseudopotenciais, sem aumentar o raio de corte r_c .

Esta generalização no procedimento de Kerker, é feita por Troullier-Martins [85] na construção de um pseudopotencial suave. Nesta construção, a parte radial da pseudofunção de onda é definida como na função 3.50, com o polinômio $p(r)$ escrito como

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}, \quad (3.52)$$

sendo que os coeficientes adicionais irão fornecer graus de liberdade necessários para o pseudopotencial ficar mais suave.

3.4 Detalhes computacionais

Este estudo é baseado na teoria do funcional da densidade (DFT), implemetada no programa SIESTA [86], o qual realiza cálculos autoconsistentes para resolver a equação de Kohn-Sham. A interação entre os elétrons do caroço e os de valência são descritos pelo pseudopotencial de norma conservada [85]. As funções de onda de valência são representadas por uma combinação de orbitais atômicos duplo-zeta mais polarização (DZP), tomando um raio de corte de (*Cutoff*) de 150 Ry para representar a densidade de carga no espaço real. A integração na zona de Brillouin foi realizada segundo o esquema de Monkhorst e Pack [87] com um grid de pontos k igual a $5 \times 5 \times 5$ para os todos os sistemas estudados. Para garantir que descrevemos corretamente a interação da molécula DCMBQ com a camada de grafeno, comparamos dois funcionais de troca e correlação diferentes: a aproximação de densidade local (LDA) com a parametrização de Ceperley e Alder [76] e a outra com a Correção de Van der Waals (vdW-DF/DRSLL) [88, 90], que tenta incluir as interações de dispersão de London na DFT.

A aproximação da super-célula e condições de contorno periódicas de contorno foram

usadas em todos os cálculos. As otimizações estruturais foram realizadas através do procedimento de gradiente conjugado e as posições atômicas foram relaxadas até que todas as componentes de força fossem menores que $0,05eV/\text{Å}$.

Para verificar qual a configuração mais favorável energeticamente, calculamos a energia de ligação (E_{lig}) dos sistemas para cada interação entre a molécula e o grafeno através da seguinte expressão:

$$E_{lig} = E_{DCMBQ+NC} - E_{NC} - E_{DCMBQ} \quad (3.53)$$

sendo $E_{DCMBQ+N}$ a energia total da nanoestrutura de carbono com a molécula de DCMBQ adsorvida em sua superfície, E_{NC} corresponde à energia total da nanoestrutura de carbono isolada e E_{DCMBQ} a energia total da molécula de DCMBQ isolada.

Como o SIESTA utiliza orbitais pseudo-atômicos para descrever os orbitais de Kohn-Sham, as dimensões dos conjuntos de bases são diferentes para cada termo da equação 3.53, ou seja, como o termo $E_{DCMBQ+NC}$ representa a energia total da nanoestrutura de carbono com a molécula adsorvida, descrita pelo conjunto completo de bases. Os outros dois termos E_{DCMBQ} e E_{NC} representam as energias totais dos sistemas isolados, portanto os conjuntos de base são incompletos comparados com o do termo $E_{DCMBQ+NC}$. Desta forma, incluímos “átomos *ghost*” para corrigir o erro de superposição de conjunto de base (BSSE) [91]. Assim, o conjunto de base energia de ligação corrigida pode ser escrita como

$$E_{lig}^{BSSE} = E_{DCMBQ+NC} - E_{DCMBQ_{(ghost)+NC}} - E_{DCMBQ+NC_{(ghost)}} \quad (3.54)$$

$E_{DCMBQ_{(ghost)+NC}}$ representa a energia total da nanoestrutura de carbono com as espécies atômicas da molécula DCMBQ adsorvida descrito por átomos *ghost* e $E_{DCMBQ+NC_{(ghost)}}$ representa a energia total da molécula DCMBQ adsorvida na nanoestrutura de carbono descrito por “átomos *ghost*” de carbono.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo será apresentado primeiramente os resultados da simulação computacional da molécula 2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona (DCMBQ) isolada e em seguida as simulações da molécula DCMBQ interagindo com as nanoestruturas de carbono: grafeno, nanotubos e fulereno C_{60} .

4.1 Molécula 2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona

A Figura 4.1, a direita, mostra a imagem estrutural da molécula DCMBQ otimizada com os símbolos atômicos numerados para referencia. Na Tabela 4.1, a esquerda, são listadas as ligações atômicas (D), em angstrom, entre os átomos da molécula.

Ligação	D (Å)
$C_1 - O_2$	1,24
$C_1 - C_3$	1,51
$C_3 - Cl_4$	1,75
$C_3 - C_5$	1,38
$C_5 - C_6$	1,51
$C_5 - C_7$	1,51
$C_7 - O_8$	1,25
$C_7 - C_9$	1,49
$C_9 - C_{10}$	1,37
$C_{10} - Cl_{11}$	1,74
$C_{10} - C_1$	1,52

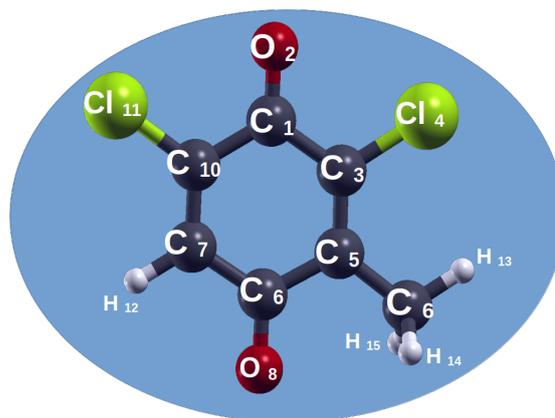


Figura 4.1: Na imagem a direita, temos a representação da molécula DCMBQ otimizada com os respectivos elementos químicos que compõem a molécula, os números referenciando a posições dos átomos na molécula. Na imagem à esquerda temos as distâncias das ligações químicas entre os átomos [37].

Na Figura 4.2, é apresentado o mapa de potencial eletrostático. As regiões da molécula com acúmulo de elétrons são destacadas em vermelho, enquanto as regiões com falta de elétrons são mostradas em azul, e as regiões verdes indicam neutralidade elétrica. Na molécula DCMBQ, observa-se que a região com maior acúmulo de elétrons está localizada em torno dos átomos de oxigênio nas posições 2 e 8 (ver imagem na Tabela 4.1, a direita). Por outro lado, as regiões com maior falta de elétrons estão em torno dos átomos de carbono ligados aos oxigênios nas posições conforme imagem na Tabela 4.1 a direita. Isso sugere uma possível transferência de cargas do carbono para o oxigênio.

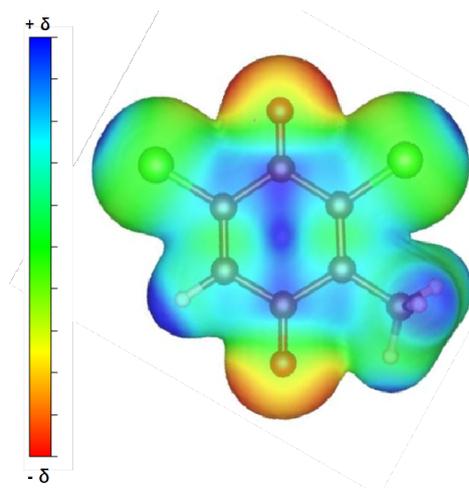


Figura 4.2: Mapa de Potencial Eletrostático: Regiões com acúmulo de elétrons em vermelho, regiões com falta de elétrons em azul e regiões neutras em verde. [37].

Na Figura 4.3 (a) mostramos os níveis de energia da molécula DCMBQ, a fim de analisarmos suas características eletrônicas. Podemos observar que os níveis de energia são todos localizados, o que caracteriza os níveis de energia de um sistema não periódico. Na Figura 4.3 (b) e (c) plotamos a densidade de carga para o primeiro orbital desocupado (LUMO) e para o último orbital ocupado (HOMO), respectivamente. Percebemos que a maior contribuição para o LUMO são dos átomos de oxigênio e dos átomos de carbono do anel de benzeno, enquanto que para o HOMO a maior contribuição são dos átomos de oxigênio e menor contribuição dos átomos de carbono e do cloro. A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, análogo ao gap de energia em sistemas periódicos, foi de 1,83 eV.

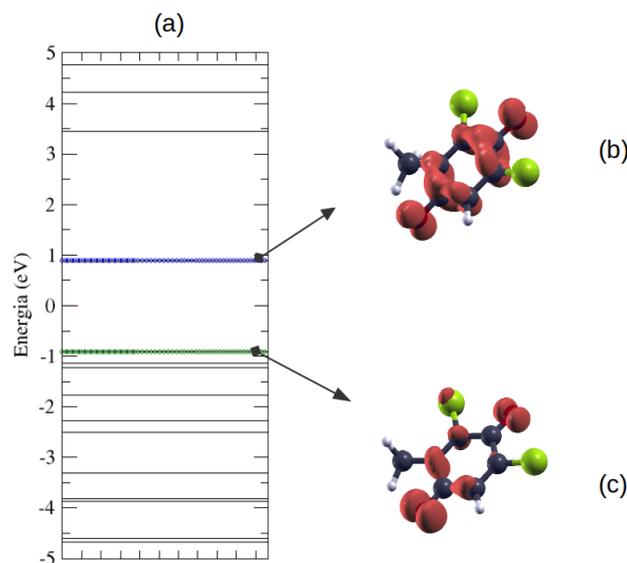


Figura 4.3: (a) Níveis de energia da molécula de DCMBQ, (b) densidade de carga para o LUMO e (c) densidade de carga para o HOMO [37].

4.2 Grafeno interagindo com DCMBQ

A interação da molécula DCMBQ na camada de grafeno foi realizada considerando diferentes configurações, com o objetivo de verificar qual das configurações era a mais favorável energeticamente. Dentre as configurações estudadas destacamos seis que consideramos as mais estáveis energeticamente, as quais são:

1. Molécula DCMBQ paralela à camada de grafeno com um átomo de carbono de grafeno no centro do anel aromático da molécula (Fig. 4.4 (I)).
2. Molécula DCMBQ paralela à camada de grafeno com o anel aromático da molécula paralelo a um anel aromático do grafeno (Fig. 4.4 (II)).
3. Molécula DCMBQ perpendicular à camada de grafeno com dois cloro e um oxigênio em direção à camada de grafeno (Fig. 4.4 (III)).
4. Molécula DCMBQ perpendicular à camada de grafeno com um cloro, um hidrogênio e um oxigênio em direção à camada de grafeno (Fig. 4.4 (IV)).
5. Molécula DCMBQ perpendicular à camada de grafeno com dois hidrogênios e um oxigênio em direção à camada de grafeno (Fig. 4.4 (V)).
6. Molécula DCMBQ perpendicular à camada de grafeno com o grupo metil em direção à camada de grafeno (Fig. 4.4 (VI)).

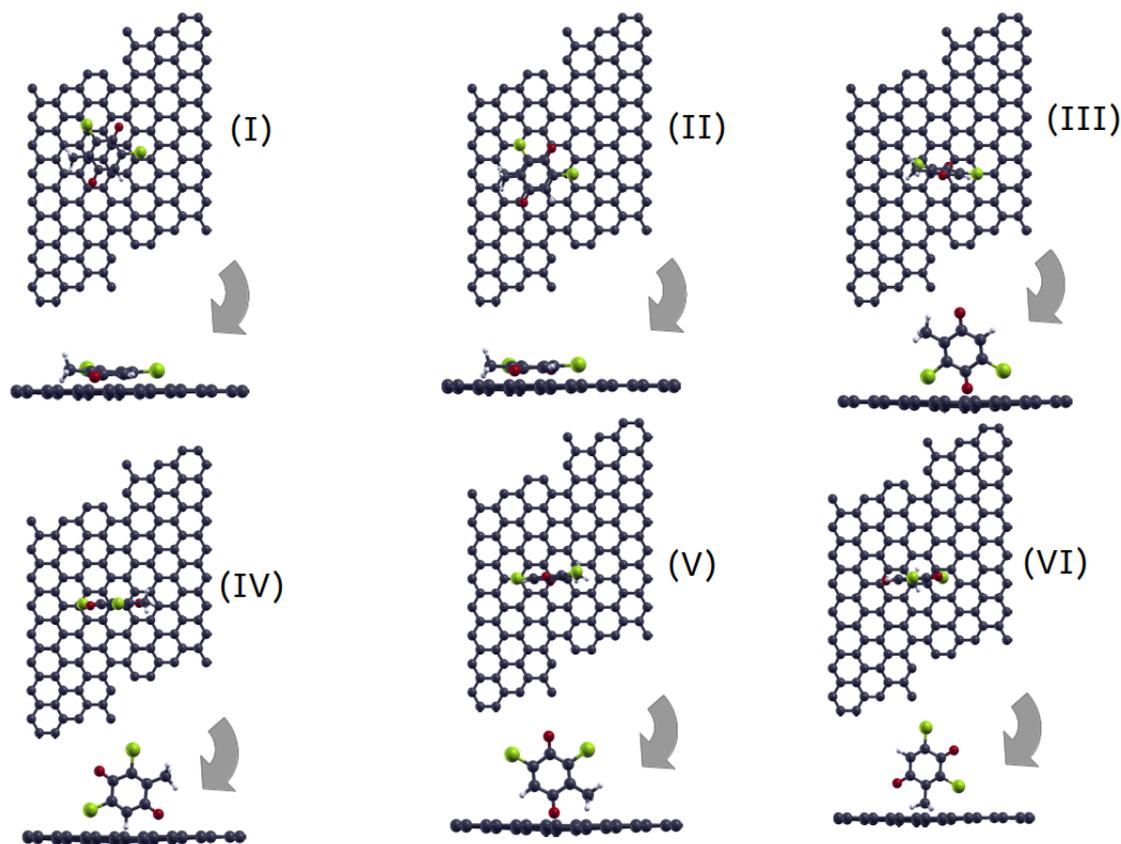


Figura 4.4: Vistas superior e lateral das estruturas otimizadas da molécula DCMBQ interagindo com o grafeno em diferentes posições. As esferas preta, vermelha, verde e branca representam os átomos de C, O, Cl e H, respectivamente [37].

A célula unitária do grafeno utilizada em todos os cálculos foi uma rede hexagonal com 128 átomos. A configuração mostrada na Figura 4.4 (I) foi prevista para ser a mais estável, na qual as distâncias de ligação C-O, C-Cl e C-C são aproximadamente 2,92 Å, 3,27 Å e 3,17 Å, respectivamente. Por outro lado, a configuração mostrada na Figura 4.4 (II), predita a segunda configuração mais favorável energeticamente, as distâncias de ligação C-O, C-Cl e C-C são aproximadamente 2,95 Å, 3,28 Å e 3,20 Å, respectivamente. A Tabela 4.2 lista a menor distância entre a molécula DCMBQ e a camada de grafeno de todas as configurações mostradas na Figura 4.4.

Através da análise da população Mülliken, que embora não apresente valores reais da carga transferida, ela indica a tendência e a ordem correta do processo de transferência de carga [93]. Analisando a Tabela 4.2 verificamos que a molécula DCMBQ se comporta como aceitadora de elétrons em todas as configurações mostradas na Figura 4.4. Na configuração (I), que é a mais estável, a molécula DCMBQ recebe $0,18 e^-$, enquanto nas configurações (II) e (III) recebe $0,20 e^-$ e $0,18 e^-$, respectivamente.

A Tabela 4.2 mostra as energias de ligação calculadas através da equação 3.53 considerando os funcionais de troca e correlação LDA e vdWDF/DRSLL. Comparando os valores de energia de ligação obtidos com ambos os funcionais, verificamos que não há

Tabela 4.1: Distâncias mais curtas entre a molécula e o grafeno (D) e a transferência de carga calculada para todas as configurações mostradas na Figura 4.4. O sinal de mais nos valores da transferência de carga indica que a molécula DCMBQ recebe carga eletrônica do grafeno.

Configuration	D (Å)	CT(e^-)
I	2,81	+0,18
II	2,85	+0,20
III	2,17	+0,18
IV	2,61	+0,11
V	2,68	+0,14
VI	2,88	+0,10

diferença significativa na tendência de estabilidade, mas os valores de energia de ligação aumentaram em valor absoluto quando o funcional vdW-DF/DRSLL foi utilizado. Embora a energia de ligação determinada via correção BSSE, através da equação 3.54, não tenha alterado a tendência de estabilidade, os valores das energias de ligação em valor absoluto diminuíram significativamente o que também diminuiu a estabilidade de cada sistema.

Embora tenhamos utilizados dois funcionais para o termo de troca e correlação, todas as análises daqui em diante foram realizadas considerando apenas o funcional LDA, embora o LDA superestime as energias de ligação, ele fornece resultados confiáveis para propriedades eletrônicas. Portanto, a análise da energia de ligação das configurações estudadas (ver Figura 4.4) mostra que a interação entre a molécula de DCMBQ e a camada de grafeno pode ocorrer através de um processo de adsorção física ou química, dependendo do sítio de adsorção. Os valores de energia de ligação também mostram que as configurações com a molécula DCMBQ paralela à camada de grafeno (Figuras 4.4 (I) e (II)) são as mais favoráveis energeticamente, e possuem energias de ligação em torno de $-0,99eV$ e $-0,89eV$, respectivamente. Esses valores também mostram que a adsorção entre a molécula de DCMBQ e a camada de grafeno é substancialmente dependente da interação entre o anel aromático da molécula DCMBQ e os anéis aromáticos do grafeno, o que provavelmente se deve a uma interação $\pi - \pi$, ou seja, uma interação entre os elétrons π da camada de grafeno e da molécula DCMBQ. Seguindo a análise realizada por Silva e colaboradores [94], os quais sugerem que se os valores obtidos para a energia de ligação forem $\leq 0,83$ eV são considerados baixos, e assim a interação ocorre via processo físico. Por outro lado, valores de energia de ligação $\geq 0,83$ eV são considerados altos, e desta forma o processo de adsorção é considerado processo químico. Desta forma, inferimos que a adsorção desta molécula na superfície do grafeno ocorre por meio de um processo químico, nas configurações (I) e (II) da Figura 4.4. Enquanto nas demais configurações (Figuras 4.4 (III)-(VI)), a adsorção ocorre através de um processo físico.

A análise das propriedades eletrônicas da molécula DCMBQ interagindo com a ca-

Tabela 4.2: Energias de ligação calculadas para cada configuração mostrada na Figura 4.4, usando os funcionais LDA (E_{lig}^{lda}) e vdW-DF/DRSLL (E_{lig}^{vdw}). A energia (E_{lig}^{bsse}) corresponde a E_{lig}^{lda} com correção BSSE.

Configuration	E_{lig}^{lda} (eV)	E_{lig}^{vdw} (eV)	E_{lig}^{bsse} (eV)
I	-0,99	-1,87	-0,60
II	-0,89	-1,86	-0,48
III	-0,42	-1,11	-0,20
IV	-0,38	-0,92	-0,12
V	-0,28	-0,57	-0,10
VI	-0,23	-0,89	-0,09

mada de grafeno, foi realizada através da estrutura de banda eletrônica, como mostra a Figura 4.5. Na Figura 4.5 (P) plotamos a estrutura de banda para o grafeno isolado, para fins de comparação, a qual está em concordância com a literatura [96]. As estruturas de bandas plotadas na Figura 4.5 (a)-(f) correspondem às estruturas de banda das configurações mostradas na Figura 4.4 (I)-(VI), respectivamente. Comparando diretamente as estruturas de bandas observamos mudanças na estrutura de banda quando a molécula DCMBQ interage com a camada de grafeno (Figuras 4.4 (a)-(f)), tanto na região da banda de valência como na região da banda de condução. As mudanças que ocorrem dependem fortemente do sítio de adsorção da molécula. A primeira mudança observada é que todos os sistemas passam a ser metálicos, conforme mostra as estruturas de banda plotadas nas Figuras 4.4 (a)-(f).

Nas Figuras 4.5 (a) e (b) temos as estruturas de bandas das duas configurações energeticamente mais estáveis [Figuras 4.4 (I) e (II), respectivamente]. Podemos observar que a adsorção da molécula DCMBQ na camada de grafeno separa os níveis de energia na região $M - K$, região essa denominada cone de Dirac e introduz um nível de energia parcialmente deslocalizado nesta região. Para elucidar mais detalhadamente a localização desses estados plotamos a densidade de carga na região entre -4,83 eV a -4,52 eV, como mostra a Figura 4.2 (a) e (b), respectivamente. Podemos ver que, para o valor de isosuperfície 0,005 estados/Ry, existem estados sobre os átomos da molécula, com contribuição dos orbitais dos átomos de oxigênio e átomos de carbono do anel aromático. Além disso, em ambas as estruturas de bandas [Figura 4.5 (a) e (b)], novos níveis degenerados aparecem nas bandas de valência e condução devido a presença da molécula DCMBQ, além disso o nível de Fermi é deslocado 0,20 eV para a banda de valência quando comparamos diretamente com a banda do grafeno puro.

Na Figura 4.5 (c), temos a estruturas de banda referente a configuração mostrada na Figura 4.4 (III), onde percebemos que um nível localizado emerge 0,25 eV acima do nível de Fermi, esse nível é característico de um sistema molecular. O plot da densidade de carga em torno do nível de Fermi, região entre -4,98 eV a -4,60 eV, mostra que as contribuições são dos átomos de carbono e oxigênio da molécula [ver Figura 4.2 (c)].

Também, nesse sistema o nível de Fermi foi deslocado 0,22 eV para a banda de valência. Para as estruturas de bandas mostradas na Figura 4.5 (d)-(f), observamos que o nível de Fermi foi deslocado em 0,36 eV, 0,24 eV e 0,20 eV, respectivamente, para a banda de valência. Na Figura 4.5 (d), como observamos nas estruturas de banda da Figura 4.5 (a) e (b), na região do cone de Dirac, os níveis são deslocados e surge nessa região um nível parcialmente delocalizado. Enquanto que na Figura 4.5 (e)-(f) surge níveis de energia localizados acima do nível de Fermi. O plot da densidade de carga, na região entre -5,12 eV a -4,60 eV, é mostrado na Figura 4.2 (d)-(f) e percebemos que as contribuições nesta região são dos átomos de oxigênio e dos átomos de carbono do anel aromático da molécula DCMBQ.

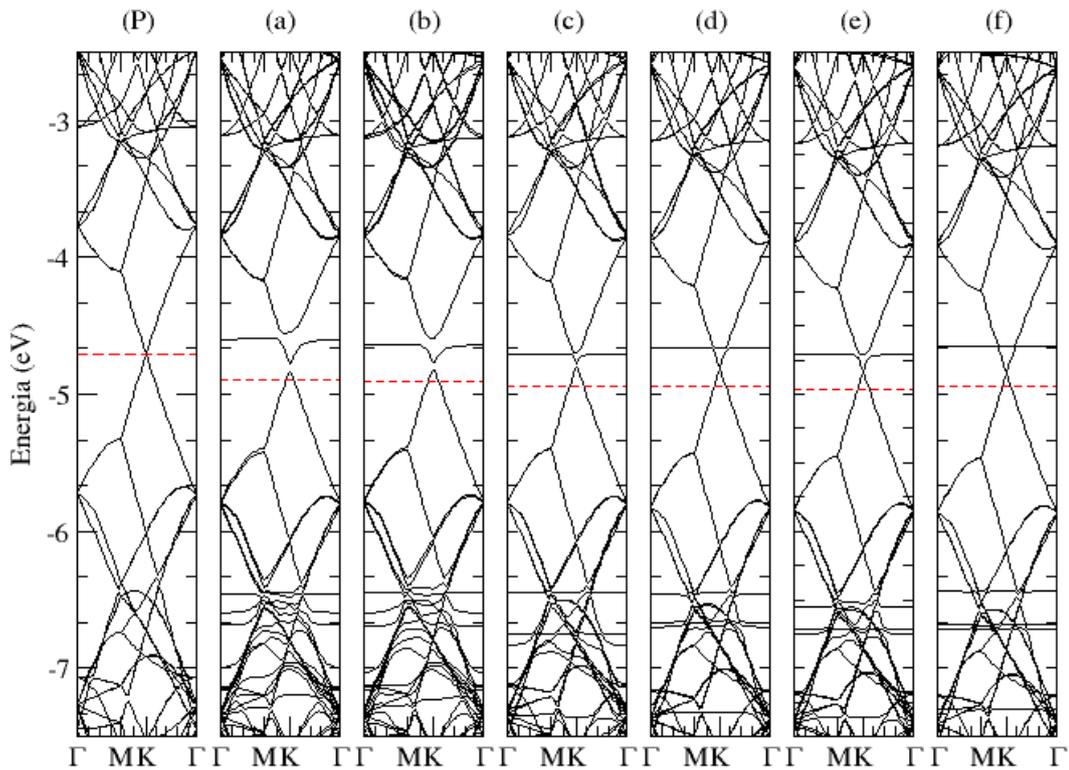


Figura 4.5: Estruturas de bandas eletrônicas para (P) a camada de grafeno puro e (a)-(f) diferentes configurações da molécula DCMBQ adsorvida na camada de grafeno, que correspondem às configurações mostradas nas Figuras 4.4 (I)-(VI), respectivamente. A linha vermelha pontilhada corresponde ao nível de Fermi [37].

O plot da densidade de carga, na região entre -5,12 eV a -4,60 eV, é mostrado na Figura 4.2 (d)-(f) e percebemos que as contribuições nesta região são dos átomos de oxigênio e dos átomos de carbono do anel aromático da molécula DCMBQ. Aqui inferimos que em todas as estruturas de bandas o deslocamento do nível de Fermi em direção à banda de valência está associado a uma transferência de carga do grafeno para a molécula DCMBQ.

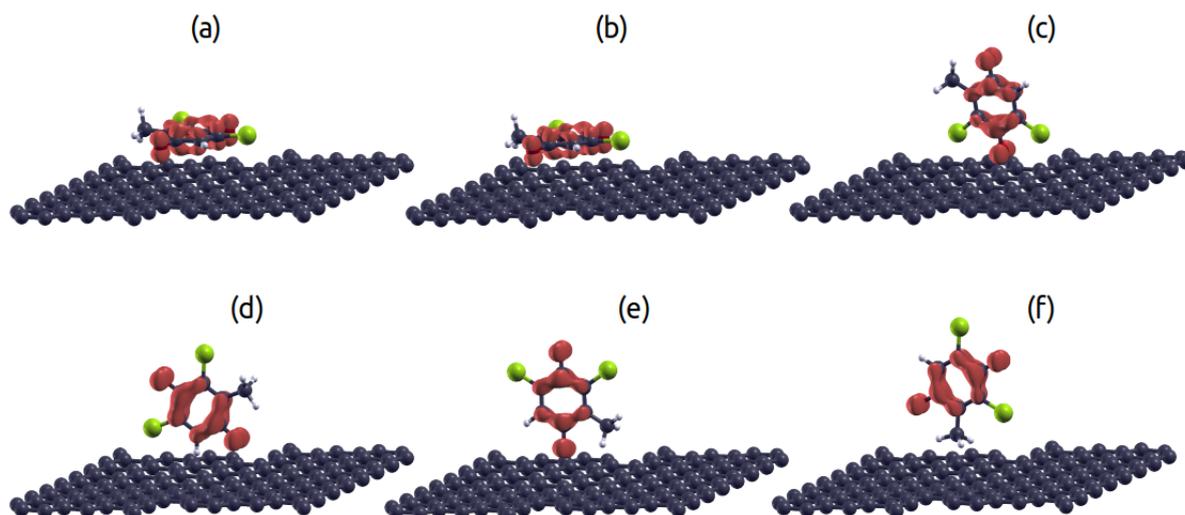


Figura 4.6: Plot da densidade de carga da molécula DCMBQ interagindo com a camada de grafeno para as configurações eletrônicas apresentadas na Figura 4.5 (a)-(f) nas seguintes regiões: (a)-(b) -4,83 eV a -4,52 eV, (c) -4,88 eV a -4,58 eV e (d)-(f) -5,12 eV to -4,60 eV. O valor da isosuperfícies utilizado foi $0,005e/A^3$ para todas as isosuperfícies [37].

4.3 Nanotubo de carbono interagindo com DCMBQ

A adsorção da molécula DCMBQ em nanotubos de carbono (NTC) foi realizada considerando apenas a molécula paralela à parede externa do nanotubo, uma vez que a configuração mais favorável energeticamente da molécula DCMBQ adsorvida na superfície do grafeno foi aquela em que a molécula está paralela a camada do grafeno. Assim, consideramos as configurações em que a molécula DCMBQ está paralela a superfície do NTC com um átomo de carbono do NTC posicionado no centro do anel aromático da molécula e a molécula DCMBQ paralela a superfície do NTC com o anel aromático da molécula paralelo a um anel aromático do NTC. Neste estudo, foi utilizado o mesmo procedimento de cálculo utilizado para a DCMBQ interagindo com o grafeno.

A fim de verificarmos se os diâmetros e a quiralidade são relevantes para a adsorção da molécula DCMBQ com os NTC consideramos quatro NTCs, sendo dois com quiralidade zigzag e dois com quiralidade armchair e com diâmetros aproximados. Também levamos em consideração as propriedades eletrônicas na escolhas dos NTCs. Desta forma, os NTCs zigzag (17,0) [Figura 4.7 (a) I - II] com uma célula unitária de 272 átomos de carbono e diâmetro de 13,26 Å e o (8,0) [Figura 4.7 (c) I - II] com célula unitária de 128 átomos de carbono e diâmetro os NTC 6,36 Å. Tanto o NTC (17,0) quanto o NTC (8,0) são semicondutores. Para os NTCs armchair (10,10) [Figura 4.7 (b) I - II célula unitária com 280 átomos de carbono e diâmetro de 16,00 Å foi usada e para o (5,5) [Figura 4.7 (d) I -

II] uma célula unitária de 140 átomos de carbono e diâmetro de 6,80 Å foi considerada. Destacamos que os NTC (10,10) e o NTC (5,5) são metálicos.

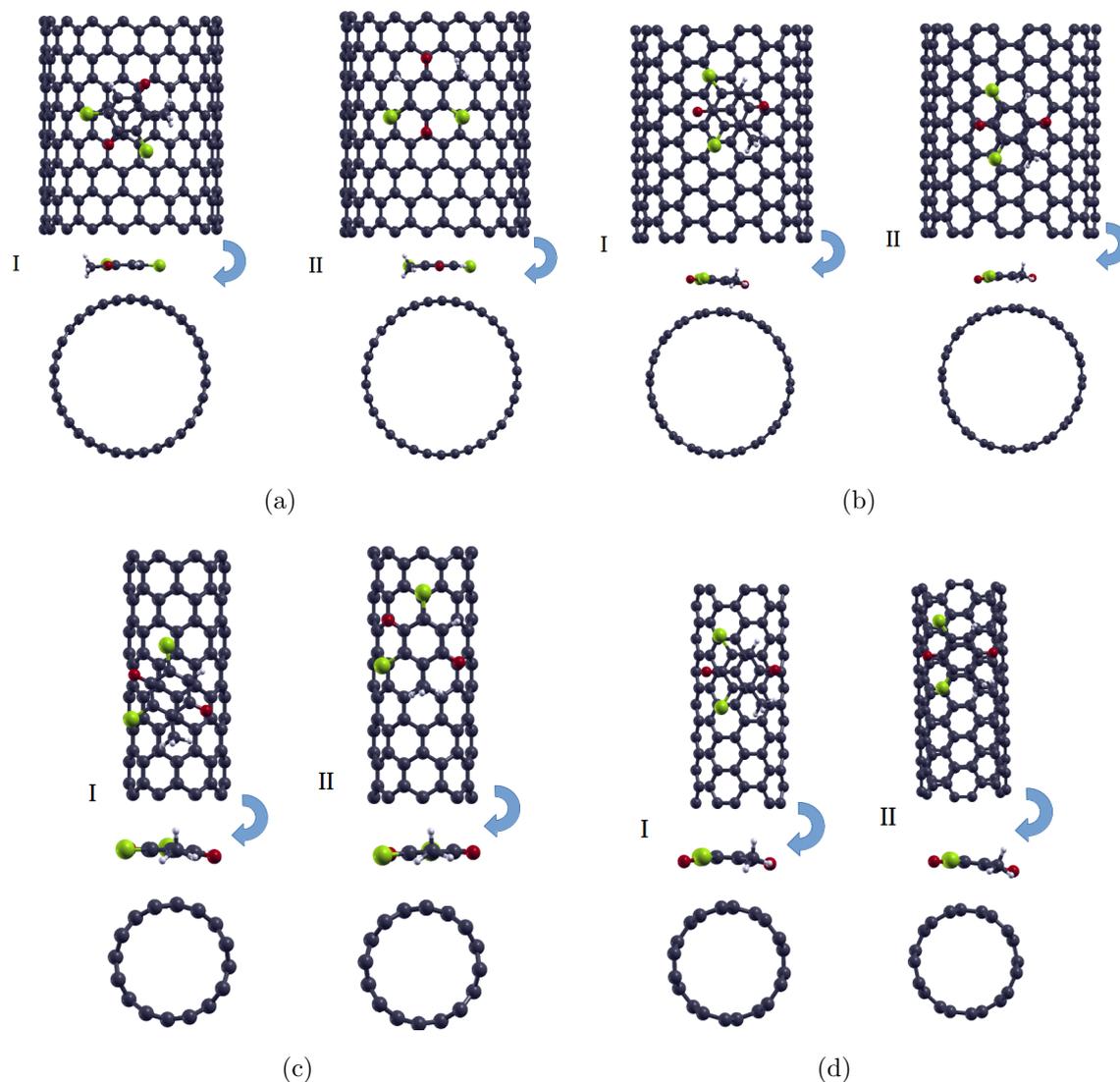


Figura 4.7: Vistas lateral e superior das estruturas otimizadas para a interação da molécula DCMBQ com os NTC (a) (17,0), (b) (10,10), (c) (8,0) e (d) (5,5) considerando um átomo de carbono do NTC posicionado no centro do anel aromático da molécula (identificado por I) e o anel aromático da molécula paralelo a um anel aromático do NTC (identificado por II). As esferas preta, vermelha, verde e branca representam os átomos de C, O, Cl e H, respectivamente [37].

A Tabela 4.3 resume as energias de ligação calculada de acordo com as equações 3.53 e 3.54 para todas as configurações mostradas na Figura 4.7. Analisando as energias listadas na Tabela 4.3 podemos perceber que a posição da molécula DCMBQ em relação ao NTC não influenciaram significativamente nos valores das energias de ligação. Novamente, considerando a análise realizada por Silva e colaboradores [94], inferimos que a interação da molécula DCMBQ com o NTC (17,0) ocorre através de um processo químico enquanto

que a interação da DCMBQ com os NTC (10,10), (8,0) e (5,5) ocorre através de um processo físico.

Tabela 4.3: Energias de ligação calculadas para cada configuração mostrada na Figura 4.7, usando os funcionais LDA (E_{lig}^{lda}) e vdW-DF/DRSLL (E_{lig}^{vdw}). A energia (E_{lig}^{bsse}) corresponde a E_{lig}^{lda} com correção BSSE [37].

NTC	E_{lig}^{lda} (eV)	E_{lig}^{vdw} (eV)	E_{lig}^{bsse} (eV)
(17,0) - I	-0,98	-1,03	-0,39
(17,0) - II	-0,98	-1,08	-0,38
(10,10) - I	-0,69	-1,09	-0,42
(10,10) - II	-0,59	-1,09	-0,34
(8,0) - I	-0,59	-0,93	-0,33
(8,0) - II	-0,56	-0,86	-0,29
(5,5) - I	-0,57	-0,90	-0,33
(5,5) - II	-0,55	-0,95	-0,31

Analisando a Tabela 4.3 observamos que a energia de ligação na aproximação LDA, exceto para os NTC (17,0) e NTC (10,10) - I que em módulo apresentam um valor maior para a energia de ligação, os demais NTC apresentam valores de energia de ligação de aproximadamente 0,57 eV. Por outro lado, na aproximação vdW-DF/DRSLL, os valores das energia de ligação para NTC (17,0) e (10,10) são em torno de 1,07 eV enquanto que para os NTC (8,0) e (5,5) as energias de ligação ficaram em torno de 0,91 eV. Também observamos que posição da molécula em relação ao NTC não é influencia nos valores da energia de ligação. O cálculo de correção de base, diferentemente do que observamos no cálculo da molécula DCMBQ interagindo com o grafeno, não mantém a tendência de estabilidade energética.

A Figura 4.8 (P) mostra a estrutura de bandas do NTC (17,0) puro, para comparação, onde podemos observar que o sistema é semicondutor, com gap de energia de aproximadamente 0,56 eV. Esse valor de gap está em concordância com dados reportados na literatura para o NTC (17,0) [95]. Nas Figura 4.8 (I) e (II) plotamos as estruturas de bandas do NTC (17,0) interagindo com a molécula DCMBQ correspondente as configurações mostradas na Figura 4.7 (a) I e II. Comparando diretamente, o NTC puro com os NTCs com a molécula adsorvida, observamos que ocorrem mudanças em torno do nível de Fermi, mas os NTCs permanecem semicondutor, com gap de energia sendo reduzido para aproximadamente 0,40 eV.

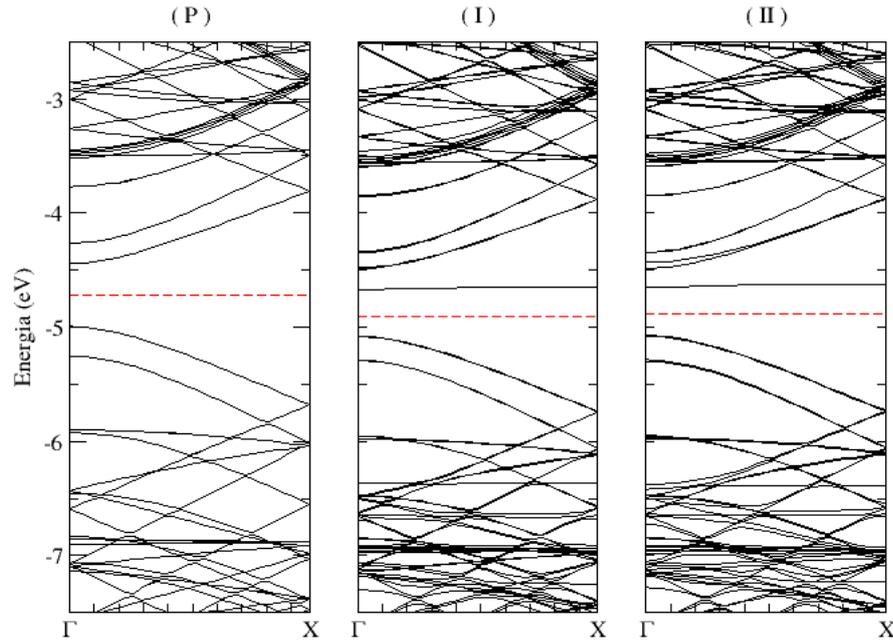


Figura 4.8: Estrutura de bandas para (P) NTC (17,0) puro e [(I) e (II)] para as configurações mostradas na Figura 4.7 (a) I e II, respectivamente. A linha pontilhada vermelha representa a energia de Fermi [37].

Ainda nas estruturas de banda da Figura 4.8 (I) e (II) observamos que um nível localizado emerge acima do nível de Fermi, com característica de um sistema molecular. Inferimos que a redução que ocorre no gap de energia é devido a esse nível de defeito, proveniente da molécula, que surge acima do nível de Fermi. Outra modificação que observamos são os níveis degenerados que surgem tanto na banda de condução como na banda de valência, bem como o deslocamento do nível de Fermi para a região da banda de valência, quando comparamos diretamente o NTC (17,0) puro com o NTC (17,0) com a molécula adsorvida.

Na Figura 4.9 mostramos a densidade de carga, para as configurações estudadas da molécula DCMBQ adsorvida na parede do NTC (17,0) para os níveis eletrônicos localizados na região em torno do nível de Fermi (-1,07 eV a 1,09 eV) [ver Figura 4.8 (I) e (II)]. A partir da densidade de carga, observamos que a maior contribuição em torno do nível de Fermi pertence à molécula DCMBQ, principalmente dos átomos de oxigênio e dos átomos de carbono do anel aromático da DCMBQ.

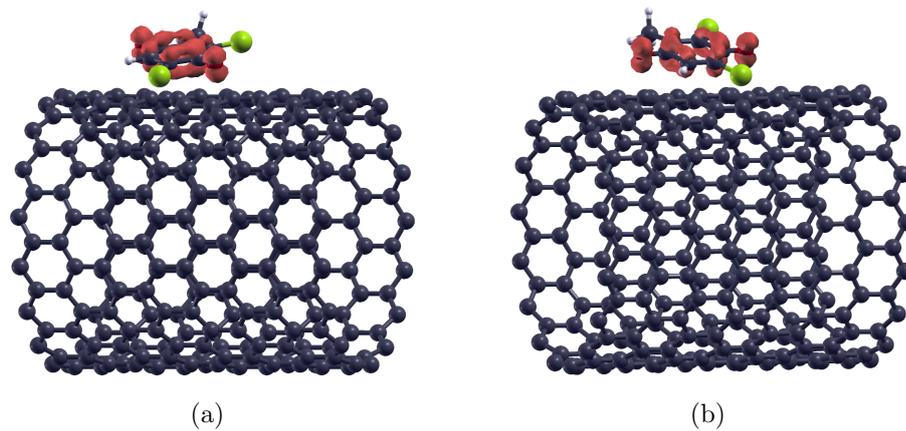


Figura 4.9: Plot da densidade de carga (a) e (b) (isosuperfície 0,0036 estados/Ry) para o NTC (17,0) interagindo com a molécula DCMBQ para as estruturas de banda apresentadas na Figura 4.8 (I) e (II), respectivamente, em torno do nível de Fermi [37].

A Figura 4.10 (P) mostra a estrutura de banda do NTC (10,10) sem a molécula adsorvida, para fins de comparação. Podemos perceber que o sistema é metálico. Nas Figuras 4.10 (I) e (II) temos as estruturas de bandas do NTC (10,10) com a molécula DCMBQ adsorvida, as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.7 (b) I e 4.7 (b) II, respectivamente. Analisando o plot da estrutura de banda, percebemos que não há modificações significativas nas propriedades eletrônicas do NTC (10,10) após a adsorção da molécula, uma vez que os sistemas permanecem metálicos. Por outro lado, observamos o surgimento de um nível parcialmente localizado acima do nível de Fermi, em ambas as estruturas de banda. Esse nível é característico da molécula. Também, observamos o surgimento de níveis de energia degenerados tanto na banda de valência como na banda de condução, bem como o deslocamento do nível de Fermi para a banda de valência.

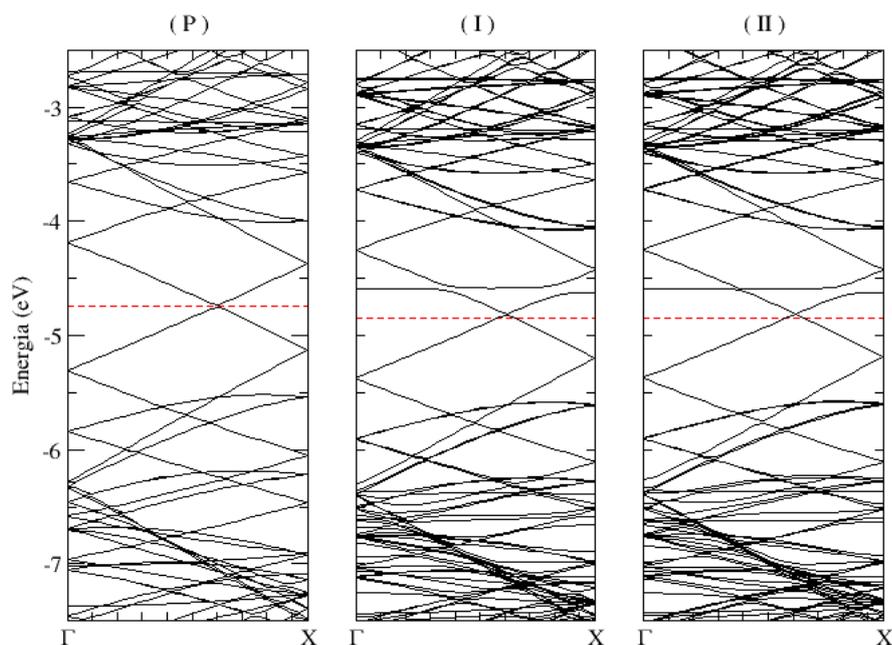


Figura 4.10: Estrutura de banda do NTC (10,10) (P) puro e [(I) e (II)] das diferentes configurações da DCMQB adsorvida no NTC (10,10), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.7 (b) I e II, respectivamente. A energia de Fermi é representada pela linha vermelha pontilhada [37].

As Figuras 4.11 (a) e (b) mostram o plot da densidade de carga, em torno do nível de Fermi, correspondente as estruturas de banda da 4.10 (I) e (II), respectivamente. Neste plot observamos que, para o valor de isosuperfície 0,0036 estados/Ry, existe contribuição dos átomos de oxigênio e dos átomos de carbono do anel aromático molécula.

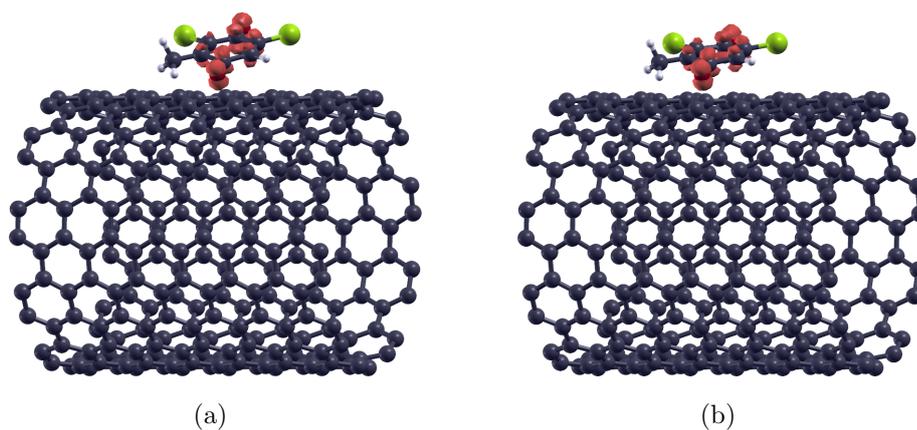


Figura 4.11: Densidade local de carga do NTC (10,10) interagindo com a DCMQB. O plot refere-se a configuração eletrônica da Figura 4.10 (I) e (II) na região em torno do nível de Fermi. Uma isosuperfície de 0,0036 estados/Ry foi usada [37].

A Figura 4.12 (P) mostra a estrutura de banda eletrônica calculadas para o NTC (8,0) puro, para comparação. O sistema é semicondutor com um gap de energia de

aproximadamente 0,60 eV, o qual está em concordância com dados reportado na literatura [11]. A Figura 4.12 (I) e (II) corresponde a estrutura de bandas da molécula DCMBQ interagindo com o NTC (8,0) referente as configurações da Figura 4.7 (c) I e Figura 4.7 (c) II, respectivamente. Quando a molécula de DCMBQ é adsorvida à parede do nanotubo a energia de gap fica em torno de 0,53 eV na Figura 4.12 (I) e 0,56 eV na Figura 4.12 (II) significando que o NTC continua semicondutor em ambas as configurações estudadas. Comparando diretamente as estruturas de banda do NTC (8,0) com a molécula adsorvida com a estrutura de banda do NTC (8,0) puro podemos verificar que um nível localizado emerge no fundo da banda de condução. Esse nível é característico de um sistema molecular. Também, podemos observar que níveis degenerados aparecem no topo da banda de valência devido a interação do anel aromático da molécula de DCMBQ com o NTC.

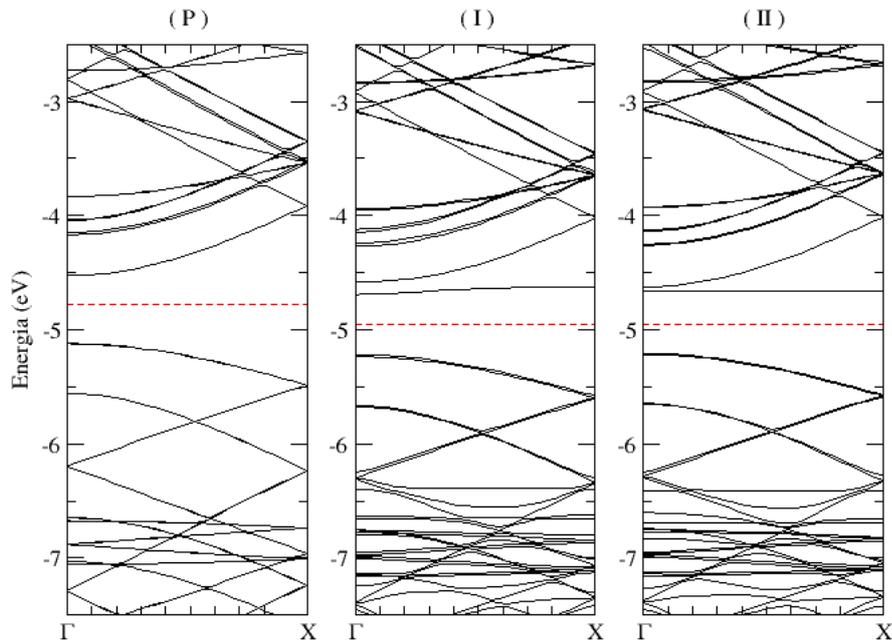


Figura 4.12: Estrutura de bandas para (P) NTC (8,0) puro e [(I), (II)] para as configurações da molécula DCMBQ adsorvida no NTC (8,0), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.7 (c) I e II, respectivamente. A linha pontilhada vermelha representa a energia de Fermi [37].

A fim de elucidar mais detalhadamente a localização dos estados na região em torno do nível de Fermi, das estruturas de bandas da Figura 4.12 (I) e (II), plotamos a densidade de carga local como mostra a Figura 4.13 (a) e (b). Podemos ver que, para o valor de isosuperfície 0,004 estados/Ry, em ambas as configurações que existem estados sobre os átomos da molécula, com contribuição dos orbitais dos átomos de oxigênio e dos átomos de carbono do anel aromático da molécula.

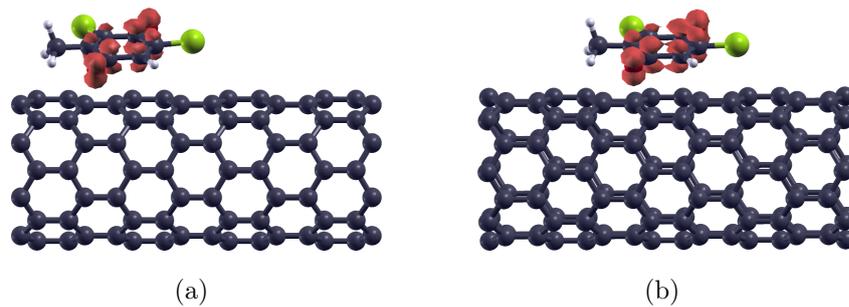


Figura 4.13: Plot da densidade de carga (isosuperfície 0,004 estados/Ry) para o NTC (8,0) interagindo com a molécula DCMBQ para as configurações eletrônicas apresentadas na Figura 4.12 (I) e (II) em torno do nível de Fermi [37].

As estruturas de banda das configurações mostradas na Figura 4.7 (d) são apresentadas na Figura 4.14, sendo na Figura 4.14 (P) plotamos a estrutura de banda do NTC (5,5) puro o qual possui compartimento metálico, assim como os NTC (18,0) e NTC (10,10). A estrutura de banda da molécula adsorvida no nanotubo (5,5) para as configurações apresentadas na Figura 4.7 (d) I e II são plotadas na Figura 4.14 (I) e (II), respectivamente. O comportamento eletrônico do NTC (5,5) com a molécula adsorvida é semelhante ao comportamento eletrônico do NTC (10,10) com a DCMBQ adsorvida em sua superfície. Comparando diretamente as estruturas de bandas do NTC (5,5) puro com as estruturas de bandas NTC (5,5) (ver Figura 4.14) com a molécula adsorvida percebemos modificações nos nível de energia da banda de condução. Podemos perceber o desdobramento do nível de energia acima do nível de Fermi surgindo, assim, um nível parcialmente localizado nas estruturas de banda das Figura 4.14 (I) e (II).

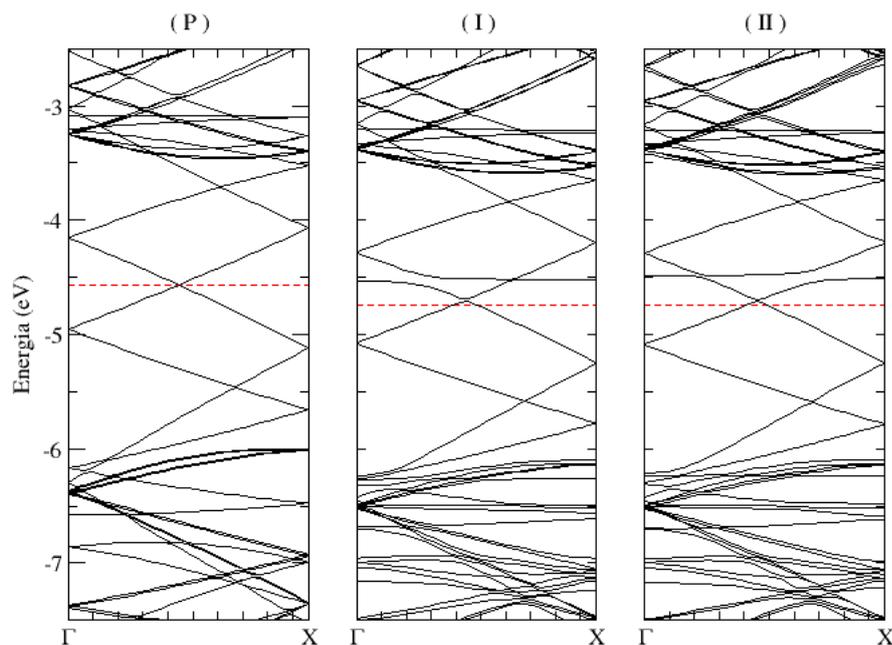


Figura 4.14: Estrutura de banda para (P) NTC (5,5) puro e [(I) e (II)] diferentes configurações da molécula DCMBQ adsorvida no NTC (5,5), as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.7 (d) I e II, respectivamente. A energia de Fermi é representada pela linha pontilhada vermelha [37].

Plotamos na Figura 4.15 a densidade de carga, para o valor de isosuperfície 0,0036 estados/Ry, do NTC (5,5) interagindo com a molécula DCMBQ na região ao redor do nível de Fermi (ver Figuras 4.14 (I) e (II)). Podemos perceber que a contribuição para as alterações em torno do nível de Fermi são provenientes dos átomos de carbono do anel aromático da molécula, bem como dos átomos de oxigênio.

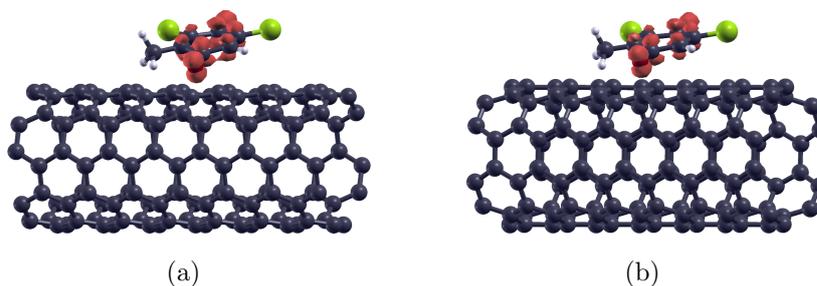


Figura 4.15: Plote da densidade de carga (a) referente a configuração eletrônica da Figura 4.14 (I) e (b) referente a configuração eletrônica da Figura 4.14 (II) em torno do nível de Fermi. Uma isosuperfície 0,0036 estados/Ry foi utilizada [37].

Tabela 4.4: Distâncias mais curtas entre a molécula e os nanotubos (D) e a transferência de carga calculada para todas as configurações mostradas na Figura 4.7. O sinal de mais nos valores da transferência de carga indica que a molécula DCMBQ recebe carga eletrônica do nanotubo.

Configuration	D (Å)	CT(e^-)
(17,0) I	2,93	+0,18
(17,0) II	2,78	+0,18
(10,10) I	2,52	+0,20
(10,10) II	2,71	+0,19
(8,0) I	2,81	+0,15
(8,0) II	2,66	+0,12
(5,0) I	2,47	+0,20
(5,0) II	2,74	+0,19

4.4 Fulereno interagindo com DCMBQ

Nesta seção iremos apresentar os resultados da molécula DCMBQ interagindo com o fulereno C_{60} . Novamente iremos considerar apenas a molécula DCMBQ paralela a superfície do C_{60} , conforme esquema mostrado na Figura 4.16. Na Figura 4.16 (a) temos a configuração em que o anel aromático da molécula DCMBQ está posicionado sobre um dos hexágonos do C_{60} , a Figura 4.16 (b) mostra a configuração em que o anel aromático da molécula DCMBQ está posicionado sobre um dos pentágonos do C_{60} e na Figura 4.16 (c) temos a configuração na qual um átomo de do C_{60} está posicionado no centro do anel aromático da molécula DCMBQ.

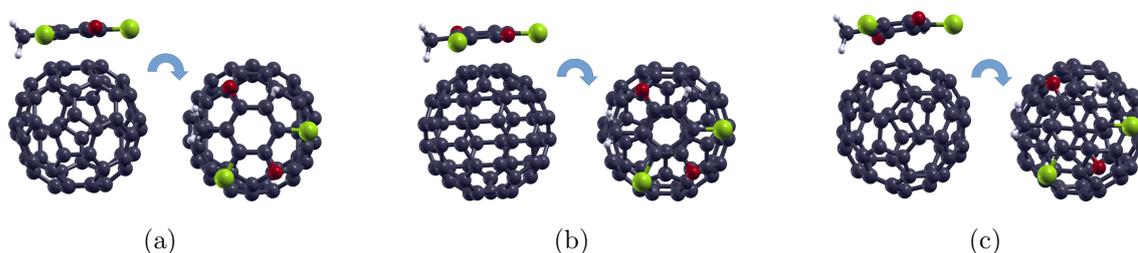


Figura 4.16: Esquema superior e lateral das estruturas otimizadas da molécula DCMBQ interagindo com o fulereno C_{60} nos diferentes sítios. As esferas preta, vermelha, verde e branca representam os átomos de C, O, Cl e H, respectivamente [37].

A Tabela 4.5 lista as energias de ligação calculadas de acordo com as equações 3.53 e 3.54 para as configurações mostradas na Figura 4.16. Analisando as energias de ligação observamos que a posição da molécula em relação ao fulereno C_{60} não é relevante, uma

vez que os valores calculados, via o funcional LDA (BSSE), as configurações mostradas na Figura 4.16 (a) e (b) apresentam o mesmo valor de -0,45 eV (-0,24 eV) e para a configuração da Figura 4.16 (c) a energia de ligação é de -0,39 eV (-0,19 eV). A energia de ligação calculada através do funcional vdW-DF/DRSLL também não mostra uma alteração relevante quando consideramos a posição da molécula em relação ao fulereno. Seguindo a análise realizada por Silva e colaboradores [94] a interação entre a molécula DCMBQ e o fulereno C_{60} ocorre através de um processo físico.

Tabela 4.5: Energias de ligação calculadas para cada configuração mostrada na Figura 4.16, usando os funcionais LDA (E_{lig}^{lda}) e vdW-DF/DRSLL (E_{lig}^{vdw}). A energia (E_{lig}^{bsse}) corresponde a E_{lig}^{lda} com correção BSSE.

Configuração	E_{lig}^{lda} (eV)	E_{lig}^{vdw} (eV)	E_{lig}^{bsse} (eV)
(a)	-0,45	-0,66	-0,24
(b)	-0,45	-0,60	-0,23
(c)	-0,39	-0,61	-0,19

A Tabela 4.6 resume a menor distância entre a molécula DCMBQ e o fulereno C_{60} , o gap de energia e a transferência de carga para as configurações mostradas na Figura 4.16. Analisando a Tabela 4.6 podemos observar que a distância entre a molécula e o fulereno C_{60} é de aproximadamente 3,00 Å nas configurações consideradas. Pela análise da população de Mülliken determinamos que o C_{60} doa carga para a molécula DCMBQ como nos casos em que a molécula DCMBQ interage com o grafeno e os NTC.

Tabela 4.6: Menores distâncias entre a molécula DCMBQ e o C_{60} (D), energia de gap (E_g) e a transferência de carga calculada para as configurações mostradas na Figura 4.16. O sinal de mais na transferência de carga valores indica que a molécula DCMBQ recebe carga eletrônica.

Configuração	D (Å)	E_g (eV)	CT(e^-)
(a)	3,05	1,28	+0,05
(b)	2,97	1,28	+0,04
(c)	2,99	1,18	+0,02

As propriedades eletrônicas da interação da molécula DCMBQ com o fulereno foram analisadas por meio da Densidade de Estado (DOS). O nível de Fermi é representado pela linha vertical pontilhada. A Figura 4.17 (a) mostra a DOS do fulereno C_{60} puro o qual um semiconductor com gap de aproximadamente 1,60 eV, este valor está em concordância com dados reportados na literatura [97]. Quando a molécula DCMBQ é adsorvida à parede do fulereno a energia de gap é reduzida para 1,28 eV nas configurações da Figura 4.16 (a) e (b) e para 1,18 eV na configuração da Figura 4.16 (c) [ver Tabela 4.6]. Desta forma, o C_{60} mais a molécula DCMBQ permanece como um sistema semiconductor nas

configurações estudadas. A Fig. 4.17 (a) mostra a DOS para a configuração (a) [ver Figura 4.16 (a)]. Comparando diretamente a DOS do fulereno puro [Figura 4.17 (P)] com o fulereno com a DCMBQ adsorvida [Figura 4.17 (a)-(c)], podemos verificar que novos níveis de energia surgem tanto na região de condução e como na região de valência, possivelmente devido a hibridização entre os níveis de energia da molécula de DCMBQ e do fulereno. Observamos que na região entre -5,00 eV a -4,50 eV um novo nível de energia surge, quando comparamos diretamente as DOS da molécula mais C_{60} com a DOS do C_{60} puro. Também observamos modificações nos níveis de energia na região de valência entre -5,82 eV à -7,00 eV. Para elucidar as contribuições que ocorrem na DOS após a molécula ser adsorvida, plotamos a densidade de carga em torno do nível de Fermi, ou seja na região entre -7,00 eV à 4,5 eV, como mostra a Figura 4.18. Analisando a Figura 4.18 (a)-(c) percebemos, através do plot da carga orbital, que as modificações em torno do nível de Fermi na DOS da Figura 4.18 são contribuições principalmente dos átomos de oxigênio e menor contribuição dos átomos de carbono do anel aromático da molécula.

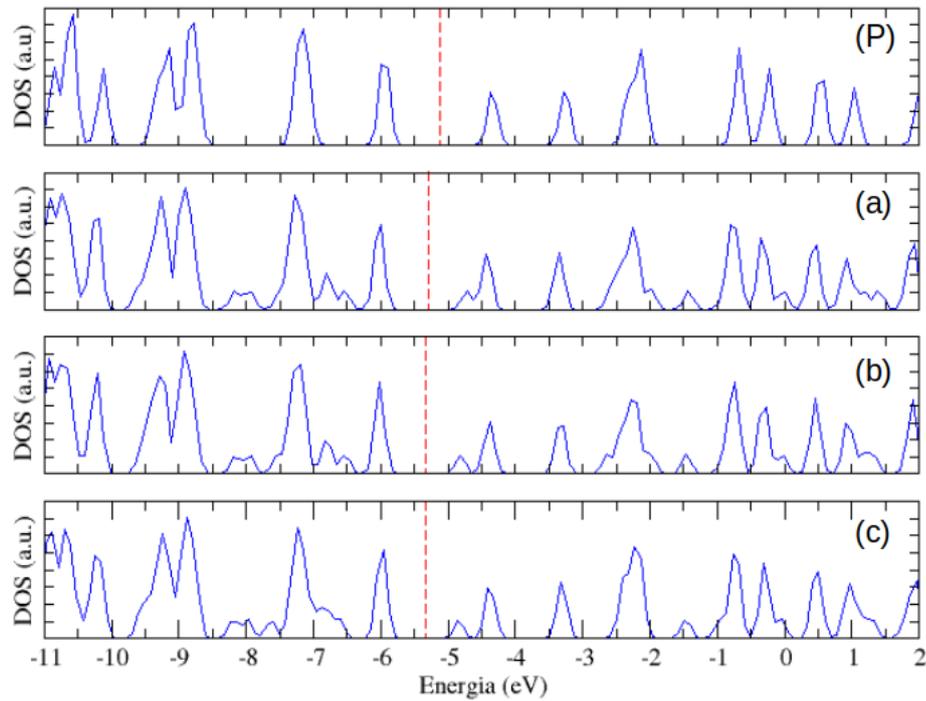


Figura 4.17: Densidade de Estado (DOS) para o fulereno C_{60} puro (P) e [(a), (b) e (c)] diferentes configurações da molécula DCMBQ adsorvida no fulereno C_{60} , as quais correspondem as configurações mostradas na Figura 4.16 (a)-(c), respectivamente. O nível de Fermi é representado pela linha pontilhada vertical [37].

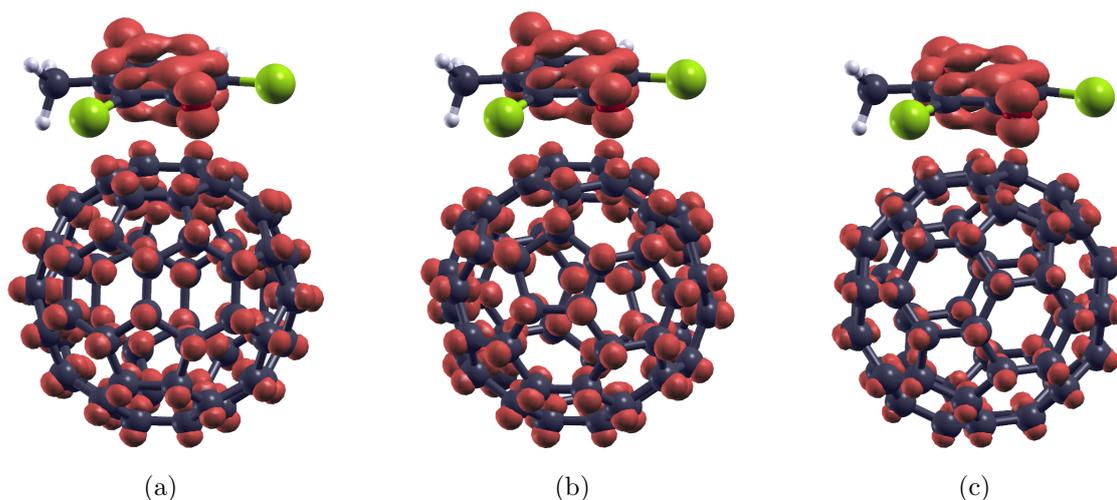


Figura 4.18: (a)-(c) Plot da densidade de carga (isosuperfície 0,004 estados/Ry) para a molécula DCMBQ interagindo com o fulereno C_{60} nas configurações eletrônicas apresentadas na Figura 4.17 (a)-(c), respectivamente, ao redor do nível de Fermi [37].

Como é de conhecimento, muitos sistemas aquáticos estão contaminados com diferentes substâncias tóxicas inorgânicas e orgânicas provenientes de águas residuais de diversas fontes antrópicas, como indústrias, agricultura, mineração e residências. Assim, o tratamento de efluentes é um desafio ambiental, porém, os resultados apresentados neste fornecem evidências de como a adsorção da DCMBQ ocorre em nanomateriais de carbono (grafeno, nanotubos e fulereno). Semelhante ao presente estudo, análises anteriores com outras drogas ou contaminantes [11, 26] demonstraram que, em geral, há adsorção física das moléculas em nanoestruturas de carbono. Assim inferimos que esse fato é desejável pois é possível a dessorção desses contaminantes, possibilitando desta forma o reaproveitamento das nanoestruturas. Esses resultados são muito promissores, pois sugerem que os nanomateriais são potenciais adsorventes para a remoção da molécula DCMBQ e podem fornecer informações sobre o desenvolvimento de nanofiltros para purificação de água no futuro.

Capítulo 5

Considerações Finais

Neste trabalho usamos cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade, para investigar as interações dos nanomateriais de carbono tais como: grafeno, nanotubos de carbono [(17,0), (8,0), (10,10) e (5,5)] e o fulereno C_{60} com a molécula 2,6-dicloro-3-metil-1,4-benzoquinona (DCMBQ). Observou-se que as propriedades energéticas dependem da configuração formada entre a nanoestrutura e a molécula.

A estabilidade dos sistemas estudados foi analisada através do cálculo da energia de ligação, sendo a interação mais favorável energeticamente da molécula DCMBQ com a folha de grafeno aquela em que a molécula encontra-se paralela a folha de grafeno e o processo de adsorção ocorre através de um processo químico.

A análise da estrutura de banda do grafeno interagindo com a molécula DCMBQ mostrou o surgimento de novos níveis de energia, sendo que o sistema permaneceu metálico.

Os cálculos de simulações da molécula DCMBQ com os nanotubos de carbono zigzag [(17,0) e (8,0)] e armchair [(10,10) e (5,5)] e para o fulereno C_{60} , considerando a molécula DCMBQ paralela a superfície, mostrou que no caso dos nanotubos zigzag houve uma diminuição do gap de energia em torno de 0,16 eV para o nanotubo (17,0) e 0,05 eV para o nanotubo (8,0), o que em síntese configura uma aumento da condutividade do nanotubo. Em relação aos nanotubos armchair os sistemas permaneceram metálicos.

Analisando a energia de ligação da molécula DCMBQ interagindo com o fulereno C_{60} observamos que a posição da molécula em relação ao C_{60} não é relevante uma vez que os valores calculados apresentam os mesmos valores aproximados. Na análise das propriedades eletrônicas interação da molécula DCMBQ com o C_{60} observamos uma diminuição do gap de energia em torno de 0,35 eV e o sistema permaneceu semicondutor.

Na análise de transferência de carga, a molécula DCMBQ interagido com as nanoestruturas de carbono consideradas, em todas as configurações estudadas, a molécula DCMBQ comportou-se como aceitadora de elétrons.

Em suma, o uso das nanoestrutura de carbono para filtragem e detecção da molécula DCMBQ é promissora, uma vez que a interação da molécula DCMBQ com as nanoestruturas ocorre via interação física ou química, dependendo do sitio de adsorção.

Referências Bibliográficas

- [1] A. L. Serafim, E. L. Vieira, I. L. Lindemann. *Vidya*, **24**, 11 (2004).
- [2] P. S. Azevedo, F.W.L. Pereira, S.A.R.D. Paiva. **Água, hidratação e saúde. Sociedade Brasileira de Alimentação e Nutrição**, São Paulo, (2016).
- [3] Brasil. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. Brasília: Ministério da Saúde (2006).
- [4] S. Diemert, W. Wang, R. C.Andrews, X-F. Li. *Water Research*, **47**, 1773 (2013).
- [5] H. Du, J. Li, B. Moe, C.F. McGuigan, S. Shen, X.-F. Li. *Environmental Science & Technology*, **47**, 2823 (2013).
- [6] J. Li, W. Wang, B. Moe, H. Wang, X-F Li. *Toxicological Research*, **28**, 306 (2015).
- [7] W. Wang, Y. Qian, L.K. Jmaiff, S.W. Hrasner, S.E. Hrudey, X.-F. Li. *Environmental Science & Technology*, **49**, 9898 (2015).
- [8] W. Wang, Y. Qian, J. Li, B. Moe, R. Huang, H. Zhang, S. E. Hrudey, X-F Li. *Analytical Chemistry*, **86**, 4982 (2014).
- [9] Y. Zhao, F. Qin, J.M. Boyd, J. Anichina, X.F. Li. *Analytical Chemistry*, **82**, 4599 (2010).
- [10] M. Pumera. *Electrochemistry Communications*, **36**, 14 (2013).
- [11] S.M. Castro, A.B. Araujo, R.F.P. Nogueira, S. Guerini. *Applied Surface Science* **403**, 519 (2018).
- [12] X. Zhang, Z. Dai, L. Wei, N. Liang, X. Wu. *Sensors*, **13**, 15159 (2013).
- [13] S. Chowdhury, R. Balasubramanian. *Advances in Colloid and Interface Science*, **204**, 35 (2014).
- [14] V. Aandal, G. Buvanewari, *International Journal of Research in Engineering and Technology*, **3**, 475 (2014).

- [15] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science*, **306**, 666, (2004).
- [16] S. Iijima. *Nature* **354**, 56, (1991).
- [17] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *Nature*, **318**, 162 (1985).
- [18] G. Schürer, W. Peukert. *Applied Surface Science*, **252**, 512 (2005).
- [19] S.M.B. Silveira, G. Foladori. *Acta Scientiarum. Human and Social Sciences*, **38**, 38 (2016).
- [20] I.M. Jauris, C.F. Matos, A.J.G. Zarbin, C.S. Umpierrez, C. Saucier, E.C. Lima, S.B. Fagan, I. Zanella, F.M. Machado. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19**, 22099 (2017).
- [21] F.M. Machado, E.C. Lima, I.M. Jauris, M.A. Adebayo. **Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**. p. 85–105 (2015).
- [22] D. Jahanshahi, B. Vahid, J. Azamat. *Chemical Physics*, **511**, 20 (2018).
- [23] T. Guana, M. Yao. *Science*, **41**, 611 (2010).
- [24] H.S. Kang. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 9839 (2005).
- [25] V.K. Gupta, T.A. Saleh. *Environmental Science and Pollution Research*, **20**, 2828 (2013).
- [26] S.M. Castro, H. Ribeiro, A.B. Araujo, S. Guerini. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **31**, 768, (2020).
- [27] S. Ghosh, A. K. Sood, N. Kuma. *Science*, **299**, 1042 (2003).
- [28] A. Geim, K. Novoselov. *Nature Mater* **6**, 183 (2007).
- [29] adaptado de: Geim A., Novoselov K. The rise of graphene. *Nature Mater* **6**, 183–191 (2007).
- [30] adaptado: Maultzsch, Janina., Thomsen, Christian., Reich, Stephanie. *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. Alemanha: Wiley, (2008), 33.
- [31] adaptado: Maultzsch, Janina., Thomsen, Christian., Reich, Stephanie. *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. Alemanha: Wiley, (2008), 7.

- [32] adaptado: Maultzsch, Janina., Thomsen, Christian., Reich, Stephanie. Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties. Alemanha: Wiley, (2008), 7.
- [33] adaptado: Maultzsch, Janina., Thomsen, Christian., Reich, Stephanie. Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties. Alemanha: Wiley, (2008), 5.
- [34] adaptado: Maultzsch, Janina., Thomsen, Christian., Reich, Stephanie. Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties. Alemanha: Wiley, (2008), 6.
- [35] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. **Solid State Physics**, Saunders College Publishing, London (1976).
- [36] J.D.M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional**, Editora Livraria da Física, São Paulo (2004).
- [37] Figura do autor.
- [38] R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**, Imperial College Press, London (2005).
- [39] J.-P. Salvetat, G.A.D. Briggs, J.-M. Bonard, R.R. Bacsa, A.J. Kulik, T. Stöckli, N.A. Burnham, L. Forró. Physical Review Letters, **82**, 944 (1999).
- [40] N. Hamada, S.I. Sawada, A. Oshiyama. Physical Review Letters, **68**, 1579 (1992).
- [41] A. Hirsch, Nature Materials, **9**, 868 (2010).
- [42] R.S. Ruoff, A.L. Ruoff. Applied Physics Letters, **59**, 1553 (1991).
- [43] S.J. Woo, S.H. Lee, E. Kim, K.H. Lee, Y.H. Lee, S.Y. Hwang, I.C. Jeon. Physics Letters A, **162**, 501 (1992).
- [44] S. Saito, A. Oshiyama. Physical Review Letters, **66**, (1991).
- [45] Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P. et al. Environ Sci Pollut Res 28, 9050–9066 (2021).
- [46] Garba, Zaharaddeen N., et al. Journal of environmental management 241 (2019): 59-75.
- [47] N. Choudhary, S. Hwang, W. Choi, B. Bhushan, D. Luo, S.R. Schricker, W. Sigmund, S. Zauscher. Springer Berlin Heidelberg, 709 (2014).
- [48] Z. Yujia, Z. Zhen, Z. Hongwei. FlatChem, **4** (2017).
- [49] G.Z. Kyzas, E.A. Deliyanni, D.N. Bikiaris, A.C. Mitropoulos. Chemical Engineering Research and Design, **129**, 75 (2018).

- [50] F. Ganjar, S.A. Tawfik, W. Sayekti, P.K.N. Elsa, F. Syahna. *Chemical Engineering Journal*, **378**, 1385 (2019).
- [51] S. Elif, W. Jiabin, K. Gözde, K. Sena, S. Lidija. *Separation Science and Technology*, **56**, 453 (2021).
- [52] S.T. Lim, J.H. Kim, C.Y. Lee, S. Koo, D.-W. Jerng, S. Wongwises, H.S. Ahn. *Scientific report*, **9**, 10922 (2019).
- [53] T. Dürkop, S.A. Getty, E. Cobas, M.S. Fuhrer. *Nano Letters*, **4**, 35 (2004).
- [54] L.M. Peng, Z. Zhang, C. Qiu. *Nature Electronics*, **2**, 499 (2019).
- [55] S. Guerini, V. Lemos, J. Mendes Filho, L.A. Montoro, E.Y. Matsubara, J.M. Rosolen. *Vibrational Spectroscopy*, **45**, 103 (2007).
- [56] M.N. Norizan, M.H. Moklis, S.Z.N. Demon, N.A. Halim, A. Samsuri, I.S. Mohamad, N. Abdullah, **71**, 43704 (2020).
- [57] L.M. Peng, Z. Zhang, C. Qiu, *Nature Electronics*, **11**, 499 (2019).
- [58] K. Ramachandran, V. Boopalan, J.C. Bear, R. Subramani, **57**, 3923(2022).
- [59] F. Gao, B. Mei, X. Xu, J. Ren, D. Zhao, Z. Zhang, Y. Zhang, *Chemical Engineering Journal*, **448**, 137742 (2022).
- [60] V. Negri, J. Pacheco-Torres, D. Calle, P. López-Larrubia, *Surface-modified Nanobiomaterials for Electrochemical and Biomedicine Applications*, 177 (2020).
- [61] T. Carlo, D. François. *Chemical Reviews* **12**, 5049 (2006).
- [62] B.C. Ku, Y.C. Han, J.E. Lee. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, **11**, 607 (2010).
- [63] Y. Pan, X. Liu, W. Zhang, Z. Liu, G. Zeng, B. Shao, M. Chen, *Applied Catalysis B: Environmental*, **265**, 118579 (2020).
- [64] A. Dellinger, Z. Zhou, J. Connor, A. B. Madhankumar, S. Pamujula, C. M. Sayes, C. L. Kepley, **8**, 1191 (2013)
- [65] H. Kazemzadeh, M. Mozafari, *Drug Discovery Today*, **24**(3), 898(2019).
- [66] L. Tanzi, M. Terreni, Y. Zhang, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 114104 (2022).
- [67] S. Maji, L.K. Shrestha, K. Ariga. *Nanomaterials*, **11**, 2146 (2021).

- [68] E. Ciotta, P. Proposito, D. Moscone, N. Colozza, R. Pizzoferrato. AIP Conference Proceedings, **2145**, 020008 (2019).
- [69] C.Z. Ledezma, D.N. Bolagay, F. Figuero, E.Z. Ledezma, M. Ni, F. Alexis, V.H. Guerrero. Environmental Technology Innovation, **22**, 101504 (2021).
- [70] N. H. H. Hairom, et al. Environmental Technology Innovation, **24**, 102032 (2021).
- [71] C. Santos, D. Barone. **Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica**, Editora Livraria da Física, (2003).
- [72] W.H. Powell and F. Cozzi and G.P. Moss and C. Thilgen, R.J.-R. Hwu and A. Yerin. Pure and Applied Chemistry, **74**, 629 (2002).
- [73] M. Born, J.R. Oppenheimer, Leonard, Ann, Physical Leipzig, **84**, 457 (1927).
- [74] P. Hohenberg e W. Kohn. Physical Review, **136**, A1133 (1964).
- [75] W. Kohn, L.J. Sham, Physical Review, **140**, A1133 (1965).
- [76] D. M. Ceperley, B.J. Alder. Physical Review Letter, **45**, 566 (1980).
- [77] J.P. Perdew, A. Zunger. Physical Review B, **23**, 5048 (1981).
- [78] J.P. Perdew. Physical Review B, **33**, 8822 (1986).
- [79] J.P. Perdew, Y. Wang. Physical Review B, **33**, 8800 (1986).
- [80] A.D. Becke. Physical Review A, **38**, 3098 (1988).
- [81] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Physical Review Letters, **77**, 3865 (1996).
- [82] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang CHIANG. Physical Review Letters, **43**, 1494 (1979).
- [83] A. Zunger, M.L. Cohen. Physical Review B, **18**, 5449 (1978).
- [84] G.P. Kerker. Journal of Physics C: Solid State Physics, **13**, L189 (1980).
- [85] N. Troullier, J.L. Martins, Physical Review. B, **43**, 1993 (1991).
- [86] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal. Journal of Physics: Condensed Matter **14**, 2745 (2002).
- [87] H. Monkhorst, J. Pack. Physical Review B **13**, 5188 (1976).
- [88] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, B. I. Lundqvist. Physical Review Letter, **92**, 246401 (2004).

- [89] G. Román-Pérez, J.M. Soler. *Physical Review Letter*, **103**, 096102 (2009).
- [90] G. Román-Pérez, J.M. Soler. *Physical Review Letter*, **103**, 096102, (2009).
- [91] S.F. Boys and F. Bernardi. *Molecular Physics*, **19**, 553 (1970).
- [92] J. Li, H. Zhang, Y. Han, H. Chao, M. Ma, M. Yang. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, **61**, 526 (2020).
- [93] R.S. Mülliken. *The Journal of Chemical Physics*, **23**, 1841 (1955).
- [94] A.A.J.A. da Silva, C.V. Caetano, S. Guerini. *Journal Molecular Modeling*, **27**, 234 (2021).
- [95] S.R.R. Rocha, **Bundles de Nanotubos de Carbono Intercalados com átomos de Rb e Cs: uma abordagem ab initio**, dissertação de mestrado (2022).
- [96] I. Zanella, S. Guerini, S.B. Fagan, J. Mendes Filho, A.G. Souza Filho. *Physical Review. B, Condensed Matter*, **77**, 073404-1 (2008).
- [97] I. Zanella, V. Lemos, J. Mendes Filho, S. Guerini. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **5**, 2176 (2008).

Apêndice

Artigo aceito para publicação resultante deste trabalho.

- Leandro C. Sobrinho, Silvete Guerini. Theoretical study of 2,6-dichloro-3-methyl-1,4-benzoquinone interacting with graphene. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2023.