



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DOUTORADO EM QUÍMICA ASSOCIAÇÃO UFMA-  
IFMA (DQUIM)**



**NATANAEL DE SOUSA SOUSA**

**ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DE N<sub>2</sub>O E NO EM SUPERFÍCIES  
NANOGAIOLAS B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> PURAS E MODIFICADAS COM METAIS DE  
TRANSIÇÃO 3d**

**São Luís – MA  
2025**

**NATANAEL DE SOUSA SOUSA**

**ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DE N<sub>2</sub>O E NO EM SUPERFÍCIES  
NANOGAIOLAS B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> PURAS E MODIFICADAS COM METAIS DE  
TRANSIÇÃO 3d**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Associativo da Universidade Federal do Maranhão e do Instituto Federal do Maranhão, como requisito para aquisição do título de doutor em Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Jaldyr de Jesus G. Varela Júnior.

**Coorientador:** Prof. Dr. Nailton Martins Rodrigues.

**São Luís - MA  
2025**

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

de Souas Sousa, Natanael.

ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DE N<sub>2</sub>O E NO EM SUPERFÍCIES  
NANOGAIOLAS B12N12 PURAS E MODIFICADAS COM METAIS DE  
TRANSIÇÃO 3D / Natanael de Souas Sousa. - 2025.  
155 p.

Coorientador(a) 1: Nailton Martins Rodrigues.

Orientador(a): Jaldyr Junior de Jesus Gomes Varela.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação Doutorado  
em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão,  
Universidade Federal do Maranhão, 2025.

1. B12n12. 2. Metais de Transição 3d. 3. Nanocages  
Modificadas. 4. No e N<sub>2</sub>o. 5. Gases Tóxicos. I. de Jesus  
Gomes Varela, Jaldyr Junior. II. Martins Rodrigues,  
Nailton. III. Título.

**ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DE N<sub>2</sub>O E NO EM SUPERFÍCIES  
NANOGAIOLAS B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> PURAS E MODIFICADAS COM METAIS DE  
TRANSIÇÃO 3d**

**NATANAEL DE SOUSA SOUSA**

**Aprovada em: 25 / 04 / 2025**

**BANCA EXAMINADORA:**

---

**Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior (Orientador)**  
**Colégio Universitário – UFMA**  
**(Em memória)**

---

**Prof. Dr. Nailton Martins Rodrigues (Coorientador)**  
**Departamento de Química – UFMA**

---

**Prof. Dr. Ana Clécia Santos de Alcântara**  
**Departamento de Química – UFMA**

---

**Prof. Dr. Adelson Pereira Maciel**  
**Departamento de Química – UFMA**

---

**Prof. Dr. Roberto Batista Lima**  
**Departamento de Química – UFMA**

---

**Prof. Dr. Alamgir Khan**  
**Universidade Estadual do Maranhão – UEMA**

## DEDICATÓRIAS

*A Deus por ter dado a mim vida e permitir alcançar mais um sonho, o doutoramento em Química.*

*Ao meu amado filho Davi William Silva Sousa, o qual faz valer a pena todo o esforço dedicado. E para o qual me esforço todos os dias para ser um exemplo.*

*À minha querida mãe Maria Bernadete de Sousa pelo amor, carinho, pela luta em minha criação, pela extrema dedicação e pelo exemplo de vida.*

*Meu pai Pedro Linhares de Sousa (em memória) e ao meu irmão Daniel de Sousa (em memória) pelo incentivo e ajuda ao longo da minha vida. Assim como, a meu irmão Rafael de Sousa pela alegria e carinho.*

*A meu orientador e amigo Jaldyr de Jesus Varela Junior (em memória), por ter me incentivado a entrar neste programa de doutorado e pelas boas conversas.*

*À minha companheira Jaynne Martins por ter estado a meu lado e me incentivado nos momentos bons e difíceis.*

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço primeiramente ao Senhor nosso Deus, pela oportunidade de chegar até aqui e pela enorme graça e misericórdia que a mim tem dispensado, um dia após outro. Porque Ele é bom e me tem ajudado a enfrentar as dificuldades do mundo e superar minhas próprias limitações, visto que, nEle tudo se fez e sem o qual nada é possível.*

*A minha mãe Maria Bernadete de Sousa, companheira Jaynne Martins, filho Davi William Sousa, irmão Rafael de Sousa e sobrinha Laryssa Steaphanie Ferreira por serem a motivação para minha caminhada sempre estarem presentes em cada passo de minha jornada.*

*Ao amigo e orientador, o Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior (em memória) e ao Prof. Dr. Nailton Martins Rodrigues, meu coorientador, que contribuíram objetivamente para que eu pudesse chegar até aqui.*

*À Universidade Federal do Maranhão, programa de pós-graduação PPGQUIM e aos nobres membros desta banca de doutorado pelo cuidado e colaboração nesta importante etapa de crescimento acadêmico.*

*Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPEMA, pela contribuição para o crescimento e manutenção desta Universidade e programa de Doutorado PPGQUIM.*

*Aos meus amigos Adilson Luís Pereira Silva, Augusto Cesar Azevedo Silva e Wellington Lobato pela ajuda e companheirismo ao longo do desenvolvimento deste trabalho.*

*A todos que direta e indiretamente contribuíram para a realização desta tese e a conclusão deste curso de doutorado em Química.*

*Obrigado a todos!*

## RESUMO

Estudos apontam que nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  podem, seletivamente, detectar gases como  $O_3$ , HNO, NO, CO, CNCl e CNF, enquanto a modificação com metais amplia a detecção para gases como CO,  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SO_2$ ,  $O_3$ ,  $COCl_2$ , NCCN e CNCl. Estudos mostram que nanoaglomerados de  $B_{12}N_{12}$  exibem excelentes propriedades adsorventes e sensibilidade eletrônica, viabilizando aplicações em sensores, carreamento de fármacos, catálise e armazenamento de energia. A introdução de metais de transição (TM) na estrutura de nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  podem maximizar tais propriedades. No entanto, poucos estudos têm discutido a incorporação de diferentes modificações estruturais nas nanogaiolas modificadas com metais de transição, bem como a estabilidade dinâmica, propriedades ópticas e efeitos de gases interferentes nas nanogaiolas. Neste âmbito, o  $B_{12}N_{12}$  foi modificado com os metais da primeira fila de transição (TM = Sc - Zn) em cinco configurações ( $TMB_{11}N_{12}$ ,  $B_{12}N_{11}TM$ ,  $TM@b_{66}$ ,  $TM@b_{64}$  e  $TM@B_{12}N_{12}$ ) e submetido a cálculos com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Análises de multiplicidade de spin, energia de coesão, densidade de estados (DOS), ordem de ligação, UV-vis e dicroísmo circular (DC) foram realizadas, juntamente com dinâmica molecular (DM) para avaliar a estabilidade dos nanogaiolas. Algumas nanogaiolas sofreram rearranjo durante otimização de geometria com a DFT e em cálculos de dinâmica molecular. No geral a modificação do  $B_{12}N_{12}$  reduziu o gap HOMO-LUMO e aumentou a reatividade dos sistemas modificados, sendo o zinco o único metal com interação fraca. O  $Cr@B_{12}N_{12}$  destacou-se como o sistema mais estável, com maior afinidade metal/gaiola. Em relação a interação com o gás de todos os sistemas TM- $B_{12}N_{12}$  estudados, o  $Cu@B_{12}N_{12}$  demonstrou maior sensibilidade eletrônica para do gás óxido nitroso ( $N_2O$ ) ( $\Delta E_{gap} = 72,3\%$ ) e capacidade de diferenciá-lo seletivamente de outros gases, além de apresentar melhor resposta de função trabalho ( $\Delta\Phi = 50,2\%$ ). Então, o  $B_{12}N_{12}$  modificado com cobre foi testado para adsorção do gás monóxido de nitrogênio (NO) e o  $Cu@B_{12}N_{12}$  apresentou alta sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap} = 87,4\%$ ) e ( $\Delta\Phi = 48,9\%$ ) para a detecção seletiva do gás. Em resumo, os sistemas encapsulados com cobre surgem como materiais de sensoriamento promissores para aplicações na detecção seletiva dos gases  $N_2O$  e NO.

**Palavras-chave:**  $B_{12}N_{12}$ , Nanogaiolas Modificadas, Metais de Transição 3d, NO,  $N_2O$ .

## ABSTRACT

Studies indicate that  $B_{12}N_{12}$  nanocages can selectively detect gases such as  $O_3$ , HNO, NO, CO, CNCl, and CNF, while metal modification extends detection to gases like CO,  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SO_2$ ,  $O_3$ ,  $COCl_2$ , NCCN, and CNCl. Studies demonstrate that  $B_{12}N_{12}$  nanoclusters exhibit excellent adsorptive properties and electronic sensitivity, enabling applications in sensors, drug delivery, catalysis, and energy storage. The introduction of transition metals (TM) amplifies these properties. However, few studies have discussed the incorporation of different structural modifications in TM-modified nanocages, dynamic stability, optical properties, and the effects of interfering gases on nanocages.  $B_{12}N_{12}$  was modified with first-row transition metals (TM = Sc - Zn) in five configurations ( $TMB_{11}N_{12}$ ,  $B_{12}N_{11}TM$ ,  $TM@b_{66}$ ,  $TM@b_{64}$ , and  $TM@B_{12}N_{12}$ ) and subjected to DFT calculations. Spin multiplicity analyses, cohesive energy, DOS, bond order, UV-vis, and DC were performed, along with molecular dynamics (DM) to assess the stability of nanocages. Some nanocages underwent rearrangement during geometry optimization or molecular dynamics. Modification of  $B_{12}N_{12}$  reduced the HOMO-LUMO gap and increased reactivity of modified systems, with Zn being the only metal showing weak interaction.  $Cr@B_{12}N_{12}$  stood out as the most stable system, exhibiting higher metal/cage affinity. Regarding  $N_2O$  gas, among all TM- $B_{12}N_{12}$  systems studied,  $Cu@B_{12}N_{12}$  demonstrated higher sensitivity ( $\Delta E_{gap} = 72.3\%$ ) and the ability to selectively differentiate it from other gases, along with a better response in work function ( $\Delta\Phi = 50.2\%$ ). Subsequently,  $B_{12}N_{12}$  modified with Cu was tested for NO gas adsorption, and  $Cu@B_{12}N_{12}$  exhibited high electronic sensitivity ( $\Delta E_{gap} = 87.4\%$ ) and ( $\Delta\Phi = 48.9\%$ ) for selective NO gas detection. In summary, Cu-encapsulated systems emerge as promising sensor materials for selective detection of  $N_2O$ , and NO gases.

**Keywords:**  $B_{12}N_{12}$ , Modified Nanocage, Transition Metal 3d, NO,  $N_2O$ .

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> – Estruturas otimizadas de $B_{12}N_{12}$ em nível B3LYP/6-31G(d,p), com seis anéis tetragonais e oito anéis hexagonais.....	19
<b>Figura 2.1</b> – Procedimento autoconsistente de resolução das equações Kohn-Sham.....	31
<b>Figura 5.1</b> - Estrutura da nanogaiola isolada $B_{12}N_{12}$ e das formadas com os metais de transição da primeira fileira.....	56
<b>Figura 5.2</b> - Rearranjo geométrico das nanogaiolas, na etapa de otimização, de $Ti@b_{66}$ para $Ti@b_{64}$ , e $Zn@b_{66}$ , $Zn@b_{64}$ e $Zn@B_{12}N_{12}$ para $B_{12}N_{12}Zn(B)$ . ....	57
<b>Figura 5.3</b> - $E_{coe}$ do $B_{12}N_{12}$ e das nanogaiolas formadas com metais de transição dopados ( $MTB_{11}N_{12}$ e $B_{12}N_{11}MT$ ), decoradas ( $MT@b_{66}$ e $MT@b_{64}$ ) e encapsuladas ( $MT@B_{12}N_{12}$ ).....	58
<b>Figura 5.4</b> –Valores calculados da energia do HOMO ( $EH$ ), LUMO ( $EL$ ) e gap de energia ( $E_{gap}$ ). ....	60
<b>Figura 5.5</b> – Momento de dipolo ( $MD$ ) (a), potencial de ionização (PI), afinidade eletrônica (Ae), dureza química ( $\eta$ ), potencial químico ( $\mu$ ), maciez (S) (b) e eletrofilicidade ( $\omega$ ) (c). ....	61
<b>Figura 5.6</b> - Densidade de estado total (TDOS) das nanogaiolas $B_{12}N_{12}$ formadas com MT ( $MTB_{11}N_{12}$ , $B_{12}N_{11}MT$ , $MT@b_{66}$ , $MT@b_{64}$ e $MT@B_{12}N_{12}$ ).....	64
<b>Figura 5.7</b> - RMSD de nanogaiolas $B_{12}N_{12}$ modificadas com MT.....	67
<b>Figura 5.8</b> - Ordem média de ligação (MT–B e MT–N) para as nanogaiolas $MTB_{11}N_{12}$ , $B_{12}N_{11}MT$ , $MT@b_{66}$ , $MT@b_{64}$ e $MT@B_{12}N_{12}$ . ....	69
<b>Figura 5.9</b> - Relação entre comprimento médio (d) e ordem média de ligação (OL) calculada para as nanogaiolas $MTB_{11}N_{12}$ , $B_{12}N_{11}MT$ , $MT@b_{66}$ , $MT@b_{64}$ e $MT@B_{12}N_{12}$ . ....	70
<b>Figura 5.10</b> - Ordem média de ligação (OL) e deslocamento do metal em relação ao centro da nanogaiola nos sistemas encapsulados $MT@B_{12}N_{12}$ .....	71
<b>Figura 6.1</b> – Espectro UV-vis dos nanogaiolas decorados ( $MTB_{11}N_{12}$ e $B_{12}N_{11}MT$ ), encapsulado ( $MT@B_{12}N_{12}$ ) e decorados ( $MT@b_{64}$ e $MT@b_{66}$ ) agrupados por MT.....	77
<b>Figura 6.2</b> – Espectros UV-vis, DC e g-factor observados para o $B_{12}N_{12}$ puro e para o nanogaiola $Zn@B_{12}N_{12}$ . ....	80
<b>Figura 6.3</b> – Deformações e mudanças de configurações observadas ao longo da dinâmica molecular do $B_{12}N_{12}$ (a), $Ti@b_{64}$ (b), $B_{12}N_{11}Cr$ (c), $Cr@b_{64}$ (d), $Cr@b_{66}$ (e), $Mn@B_{12}N_{12}$ (f), $Cu@b_{66}$ (g) e $Zn@B_{12}N_{12}$ (h).....	81
<b>Figura 6.4</b> – Valor da Função trabalho ( $\Phi$ ) em eV, calculada para o nanogaiola $B_{12}N_{12}$ e os nanogaiolas dopados ( $MTB_{11}N_{12}$ e $B_{12}N_{11}MT$ ), encapsulado ( $MT@B_{12}N_{12}$ ) e decorados ( $MT@b_{64}$ e $MT@b_{66}$ ).....	83
<b>Figura 7.1</b> - Representação das estruturas do gás $N_2O$ adsorvido nas nanogaiolas de $B_{12}N_{12}$ pura e modificada MT (MT = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn).....	84
<b>Figura 7.2</b> - Estruturas otimizadas do gás $N_2O$ adsorvido nos nanogaiolas $Sc@b_{64}$ , $Sc@b_{66}$ , $Ti@B_{12}N_{12}$ , $B_{12}N_{11}Ti$ , $VB_{11}N_{12}$ , $B_{12}N_{11}V$ , $B_{12}N_{11}Cr$ , $Co@b_{64}$ , $Zn@b_{64}$ e $Zn@b_{66}$ . ....	85
<b>Figura 7.3</b> - Momento dipolo (DM/Debye), variação da energia de Gibbs ( $\Delta G_{ads}/eV$ ), Carga do $N_2O$ (Mulliken $ e $ ) e distância gaiola/gás (d/Å) do $B_{12}N_{12}$ puro e modificado após adsorção. ....	87
<b>Figura 7.4</b> - Gráficos DOS, ELF e LOL para os nanogaiolas $B_{12}N_{12}$ e $Cu@B_{12}N_{12}$ antes e após a adsorção do $N_2O$ . ....	92
<b>Figura 7.5</b> - Mapa de potencial eletrostático molecular (MEP) para os nanogaiolas $B_{12}N_{12}$ e $Cu@B_{12}N_{12}$ antes e após a adsorção do gás $N_2O$ . ....	94
<b>Figura 7.6</b> - Espectro UV-Vis para as nanogaiolas $B_{12}N_{12}$ e $Cu@B_{12}N_{12}$ antes e após a adsorção do gás $N_2O$ . ....	95
<b>Figura 7.7</b> – Estruturas otimizadas dos gases interferentes $CO_2$ , $H_2S$ , $H_2O$ , $N_2$ , $CH_4$ e $H_2$ adsorvidos na nanogaiola $Cu@B_{12}N_{12}$ . ....	96

<b>Figura 7.8</b> – Valores de Função Trabalho calculados para a interação do gás N <sub>2</sub> O com os nanogaiolas de B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> modificados com MT nas cinco configurações testadas. ....	98
<b>Figura 7.9</b> – Valores da seletividade de Função Trabalho (S <sub>j</sub> ), coeficiente de seletividade (κ) e variação de Função Trabalho (ΔΦ / %) calculados para a interação do gás N <sub>2</sub> O e gases interferentes CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> com o nanogaiola Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> . ....	98
<b>Figura 7.10</b> – Trajetória de dinâmica molecular quântica executada para as nanogaiolas B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> e Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> antes e após interação com o gás N <sub>2</sub> O. ....	100
<b>Figura 7.11</b> – Sistema com Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> rodeado das moléculas CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O e N <sub>2</sub> O (a) e a trajetória de dinâmica molecular quântica executada (b). ....	100
<b>Figura 7.12</b> – Sistema com Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> rodeado de 91 moléculas de água (a) e a trajetória de dinâmica molecular quântica executada (b). ....	101
<b>Figura 8.1</b> – Foram testadas sete configurações da estrutura de adsorção de NO/B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> , através do átomo N do gás nos sítios B (A1), do átomo O no sítio B do B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> (A2), do átomo N da molécula de gás no sítio N da nanogaiola (A3), do átomo O no sítio N (A4), aproximação <i>side-on</i> : com o N do NO no sítio N de B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> (B1), configuração <i>side-on</i> : com O no sítio N (B2) e <i>side-on</i> em que o NO é aproximado na posição transversal na ligação B-N da gaiola (B3). ....	103
<b>Figura 8.2</b> – Estruturas otimizadas para nanogaiolas isoladas B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> (a), CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> (b), B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Cu (c), Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> (d), Cu@b <sub>64</sub> (e) e Cu@b <sub>66</sub> (f). ....	105
<b>Figura 8.3</b> – Parâmetros globais de estabilidade calculados para todos os sistemas estudados. ....	107
<b>Figura 8.4</b> – Estruturas das duas configurações de adsorção mais estáveis de NO em B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> . ....	108
<b>Figura 8.5</b> – Estruturas otimizadas para os sistemas construídos por NO e nanogaiolas isoladas B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -NO (a), CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -NO (b), B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> -NO (c), Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -NO (d), Cu@b <sub>64</sub> -NO (e), Cu@b <sub>66</sub> -NO (f), B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -ON (g), CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -ON (h), B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Cu-ON (i), Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -ON (j), Cu@b <sub>64</sub> -ON (k) e Cu@b <sub>66</sub> -ON (l). ....	110
<b>Figura 8.6</b> – Trajetória de dinâmica molecular executada para as nanogaiolas B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> , CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> , B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> , Cu@b <sub>66</sub> , Cu@b <sub>64</sub> e Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> antes e após interação com gás NO. A adsorção da molécula de NO é mostrada pelos átomos de N (I) e O (II). ....	114
<b>Figura 8.7</b> – Mudanças de configurações da adsorção de NO na nanogaiola B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> observadas durante dinâmica molecular B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -NO (a), Cu@b <sub>66</sub> e Cu@b <sub>64</sub> (b), Cu@b <sub>64</sub> -ON (c), CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -ON (d) e Cu@b <sub>66</sub> -ON (e). ....	115
<b>Figura 8.8</b> - Valores absolutos da variação da função de trabalho (ΔΦ) em % para a molécula de NO adsorvida em B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> e B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> modificado. ....	117

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 5.1</b> - Energia relativa (Hartree) das gaiolas e as multiplicidades de spin do metal. ....	55
<b>Tabela 5.2</b> - Energia total (E) e energia relativa ( $\Delta E$ ) das gaiolas $B_{12}N_{12}$ modificadas com Zn.....	57
<b>Tabela 5.3</b> - Valores de ordem de ligação (OL) e comprimento de ligação (d) entre MT e átomos adjacentes de B e N calculados para os sistemas formados pela modificação de $B_{12}N_{12}$ com MT.....	68
<b>Tabela 6.1</b> – Os valores calculados de carga do metal (Q / Mulliken  e ), os valores de doação (d), retrodoação (b) e carga transferida (t) calculados via CDA, são apresentados em ( e ) para todos os sistemas estudados. ....	74
<b>Tabela 6.2</b> – A força do oscilador (f), comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{max}$ ), energia (E) e maior contribuição das transições associadas a cada pico que se apresenta na região visível para todos os sistemas estudados.....	78
<b>Tabela 7.1</b> - Valores de análise de transferência de carga fracionada ( $\Delta N$ ).....	88
<b>Tabela 7.2</b> - Valores de Energia do HOMO ( $E_H$ ), energia do LUMO ( $E_L$ ), gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ), sensibilidade ( $\Delta E_{gap}$ ) e energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) calculados para a interação do gás $N_2O$ com $B_{12}N_{12}$ e as nanogaiolas modificadas com MT. ....	89
<b>Tabela 7.3</b> - Valores calculados do tempo de recuperação ( $\tau$ ) do gás $N_2O$ adsorvido na nanogaiola de $Cu@B_{12}N_{12}$ para três diferentes temperaturas e frequências de tentativa. ....	91
<b>Tabela 7.4</b> - Valores de energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), tempo de recuperação ( $\tau$ ), sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ), carga do $N_2O$ <i>QCT – Cargas de Mulliken</i> e variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ), além da sensibilidade (S) e o coeficiente de seletividade ( $\kappa$ ) calculados para a interação dos gases $N_2O$ , $CO_2$ , $H_2S$ , $H_2O$ , $N_2$ , $H_2$ e $CH_4$ com $Cu@B_{12}N_{12}$ .....	97
<b>Tabela 7.5</b> - Comparação da performance de detecção do $Cu@B_{12}N_{12}$ com materiais previamente reportados na literatura.....	102
<b>Tabela 8.1</b> – Os valores calculados de energia coesiva ( $E_{coe}$ ), momento dipolo ( $MD$ ), energia HOMO ( $E_H$ ), energia do LUMO ( $E_L$ ) e gap de energia ( $E_{gap}$ ) para os sistemas isolados. ....	106
<b>Tabela 8.2</b> – Propriedades eletrônicas calculadas: nível de Fermi ( $E_F$ ), dureza química ( $\eta$ ), maciez (S), potencial de ionização (PI), afinidade eletrônica (Ae), potencial químico ( $\mu$ ), eletrofilicidade ( $\omega$ ) e cargas atômicas de (Q – Cargas de Mulliken).....	106
<b>Tabela 8.3</b> – Propriedades de adsorção do NO na nanogaiola $B_{12}N_{12}$ . A posição de adsorção após otimização (Posição), distância entre NO e nanogaiola (d), momento dipolo (MD), níveis de energia HOMO e LUMO, gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ) e energias de adsorção corrigidas para erro de superposição do conjunto de bases ( $E_{ads}$ ).....	108
<b>Tabela 8.4</b> – Os valores calculados de energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), momento dipolo ( $MD$ ), comprimento de ligação Gaiola-NO ( $d_{gaiola - NO}$ ), comprimento de ligação NO ( $d_{N - O}$ ), frequências de estiramento ( $\nu_{N - O}$ ), ordem de ligação N-O ( $B. O.$ ) e mudanças de energia livre de Gibbs de adsorção ( $\Delta G_{ads}$ ) para os sistemas entre NO e as nanogaiolas isoladas. ....	110
<b>Tabela 8.5</b> – Os valores calculados de energia HOMO ( $E_H$ ), energia LUMO ( $E_L$ ), diferença de energia ( $E_{gap}$ ), sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ) e transferência de carga ( <i>QCT – Cargas de Mulliken</i> ) para os sistemas entre NO e nanogaiolas isoladas. ....	113
<b>Tabela 8.6</b> – Valores calculados de energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), gap de energia ( $E_{gap}$ ), sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ), transferência de carga ( <i>QCT – Cargas de Mulliken</i> ) para molécula NO e mudanças de energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ) para os sistemas formado da nanogaiola $Cu@B_{12}N_{12}$ e $NO$ , $N_2O$ , $SO_2$ , $CO_2$ , $H_2$ , $CH_4$ e $NH_3$ . ....	116
<b>Tabela 8.7</b> – Comparação de materiais sensores para a detecção de monóxido de nitrogênio. ....	118

## LISTA DE SIGLAS

OL	Ordem de Ligação
BNNT	Boron Nitride Nanotube
BSSE	Basis Set Superposition Error
CD	Dicroísmo Circular
CDA	Charge Decomposition Análise
CNT	Carbon Nanotube
CP	Counterpoise Correction
DDC	Modelo de Dewar-Chatt-Duncanson
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density of States
ELF	Electron Localization Function
FMO	Frontier Molecular Orbitals
GGA	Generalized Gradient Approximations
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
CLOF	Combinação Linear dos Orbitais dos Fragmentos
LDA	Local Density Approximation
LOL	Localized Orbital Locator
LUMO	Least Unoccupied Molecular Orbital
DM	Dinâmica Molecular
MEP	Molecular Electrostatic Potential
MP2	Møller-Plesset Perturbation Theory (second order)
PDOS	Partial Density of States
RMSD	Root-mean-square deviation of atomic positions
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
TDOS	Total Density of States
MT	Metal de Transição
UV-vis	Ultravioleta-visível
xTB	Extending Tight-Binding

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\hat{H}$	Operador Hamiltoniano
$\Psi$	Função de onda
$\vec{r}$	Vetor posição do elétron
$\vec{R}$	Vetor posição do núcleo
$\hat{T}$	Energia cinética
$\hat{V}$	Energia potencial
$\nabla^2$	Operador Laplaciano
$e$	Carga em elétrons
$Z$	Número atômico
$q$	Carga atômica
$\rho(\vec{r})$	Densidade de carga na posição definida pelo vetor $\vec{r}$
$\alpha$	Orbital ou Elétron alfa ( $\uparrow$ )
$\beta$	Orbital ou Elétron beta ( $\downarrow$ )
$\vec{EF}$	Vetor campo elétrico
$\tau$	Tempo de recuperação
$\sigma$	Condutividade elétrica
$\phi$	Função trabalho
$\eta$	Dureza química
$\lambda$	Comprimento de Onda
$S$	Seletividade
$\Delta E_{\text{gap}}$	Sensibilidade Eletrônica
$\Delta\Phi$	Varição de Função Trabalho
$Q$	Carga
$ e $	Unidade de medida de carga

## SUMÁRIO

<b>APRESENTAÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1 A nanogaiola $B_{12}N_{12}$ .....	17
1.2 Estudos teóricos da detecção de gases tóxicos utilizando a nanogaiola $B_{12}N_{12}$ .....	19
1.3 Estudos teóricos da detecção de gases tóxicos usando nanogaiolas dopadas de $B_{12}N_{12}$ .....	22
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>26</b>
2.1 A equação de Schrödinger .....	26
2.2 A aproximação de Born-Oppenheimer.....	27
2.3 A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) .....	28
2.4 Os Teorema de Hohenberg e Kohn.....	28
2.5 O método de Kohn–Sham.....	30
2.6 Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação.....	32
2.7 As correções de dispersão de Grimme.....	33
2.8 Conjunto de Funções de Base.....	34
2.8.1 Funções Tipo Slater .....	35
2.8.2 Funções Tipo Gaussiana .....	35
2.8.3 Funções de polarização e funções difusas.....	36
2.9 A Correção de Superposição de Funções de Base (BSSE) .....	36
2.10 Análise de decomposição de cargas (CDA) .....	38
2.11 Dicroísmo circular (DC) .....	40
2.12 Extended Tight-Binding (xTB).....	41
2.13 Dinâmica Molecular .....	43
<b>3 OBJETIVO</b> .....	<b>46</b>
3.1 Objetivo Geral .....	46
3.2 Objetivos Específicos.....	46
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>47</b>
4.1 Modelagem e otimização das estruturas.....	47
4.2 Análise eletrônica e estrutural.....	48
4.3 Análise de cargas .....	50
4.4 Análise da aplicação como material para sensor .....	51
4.5 Análise de estabilidade .....	52
4.6 Análise de seletividade .....	52
<b>5 ANÁLISE DFT DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ENERGÉTICAS E ELETRÔNICAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO DE PRIMEIRA FILA DOPADOS, ENCAPSULADOS E DECORADOS EM NANOGAIOLA <math>B_{12}N_{12}</math></b> .....	<b>54</b>
5.1 Estado de spin .....	54
5.2 Análise Estrutural .....	55
5.3 Densidade de estados (DOS) .....	63
5.4 Estudo de Deformação das Nanogaiolas Modificadas.....	66
5.5 Análise Populacional .....	67
5.6 Deslocamento do Centro Metálico .....	70
5.7 Potenciais aplicações das nanogaiolas modificadas .....	71
<b>6 ANÁLISE DFT DE DINÂMICA MOLECULAR, CARGAS E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO DE PRIMEIRA FILA DOPADOS, ENCAPSULADOS E DECORADOS EM NANOGAIOLA <math>B_{12}N_{12}</math></b> .....	<b>73</b>
6.1 Análise de Decomposição de Cargas (CDA).....	73
6.2 Análise de Estado Excitado .....	74
6.3 Dinâmica Molecular .....	80
6.4 Função Trabalho .....	82
<b>7 ESTUDO TEÓRICO EM NÍVEL DFT DO <math>B_{12}N_{12}</math> MODIFICADO COM MT (SC - ZN) PARA DETECÇÃO DO GÁS <math>N_2O</math></b> .....	<b>84</b>
7.1 Análise da Adsorção do Gás $N_2O$ .....	84
7.2 Tempo de recuperação .....	90
7.3 Análise DOS, ELF, LOL e MEP .....	91

7.4	Espectroscopia UV-Vis.....	94
7.5	Estudo de Adsorção dos Gases Interferentes .....	95
7.6	Estudo da Função Trabalho .....	97
7.7	Estudo de Dinâmica Molecular .....	99
7.8	Efeito da umidade na sensibilidade do sistema $\text{Cu}@B_{12}N_{12}-N_2O$ .....	101
8	<b>NANOGAIOLAS DE <math>B_{12}N_{12}</math> MODIFICADAS COM COBRE COMO UM SENSOR QUÍMICO PARA O GÁS MONÓXIDO DE NITROGÊNIO: UM ESTUDO DFT .....</b>	<b>103</b>
8.1	Interação com molécula de NO .....	103
8.2	Propriedades estruturais e eletrônicas de $B_{12}N_{12}$ puro e modificado .....	104
8.3	Adsorção de NO em $B_{12}N_{12}$ .....	107
8.4	Propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas do $B_{12}N_{12}$ puro e modificado com Cobre após adsorção de NO.....	109
9	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>119</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>120</b>
	<b>APÊNDICE A – LISTA DE ARTIGOS .....</b>	<b>135</b>
	<b>APÊNDICE B – GRÁFICOS PDOS DOS SISTEMAS DOPADOS <math>TMB_{11}N_{12}</math> (E-<math>E_F</math>)..</b>	<b>136</b>
	<b>APÊNDICE C – GRÁFICOS PDOS DOS SISTEMAS DOPADOS <math>B_{12}N_{11}TM</math> (E-<math>E_F</math>) .</b>	<b>137</b>
	<b>APÊNDICE D – GRÁFICOS PDOS DOS SISTEMAS DECORADOS <math>TM@B_{64}</math> (E-<math>E_F</math>)</b>	<b>138</b>
	<b>APÊNDICE E – GRÁFICOS PDOS DOS SISTEMAS DECORADOS <math>TM@B_{66}</math> (E-<math>E_F</math>)</b>	<b>139</b>
	<b>APÊNDICE F – GRÁFICOS PDOS: SISTEMAS ENCAPSULADOS <math>TMB_{12}N_{12}</math> (E-<math>E_F</math>)</b>	<b>140</b>
	<b>APÊNDICE G – CONTRIBUIÇÃO DOS FRAGMENTOS PARA FORMAÇÃO DO HOMO E LUMO.....</b>	<b>141</b>
	<b>APÊNDICE H – TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS PARA OS SISTEMAS <math>B_{12}N_{12}</math> MODIFICADOS.....</b>	<b>142</b>
	<b>APÊNDICE I – GRÁFICOS DE DINÂMICA MOLECULAR .....</b>	<b>144</b>
	<b>APÊNDICE J – ESPECTROS UV-VIS, DC E G-FACTOR.....</b>	<b>145</b>
	<b>APÊNDICE K – INTERAÇÃO DO <math>CU@B_{12}N_{12}</math> E OS GASES INTERFERENTES ...</b>	<b>149</b>
	<b>APÊNDICE L – DADOS DA ADSORÇÃO DO <math>N_2O</math> COM <math>B_{12}N_{12}</math> E <math>TM- B_{12}N_{12}</math>.....</b>	<b>150</b>

## APRESENTAÇÃO

No primeiro capítulo são apresentados os conceitos fundamentais para compreender o estudo desenvolvido nesta tese, incluindo uma introdução à nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  e aos gases NO e  $N_2O$ . A partir de uma revisão da literatura, discute-se o uso de nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  como sensores para a detecção de gases tóxicos, com o objetivo de explorar o  $B_{12}N_{12}$  como material sensível para este fim. A literatura existente é analisada, destacando as necessidades de estudos complementares, incluindo os efeitos de gases interferentes e/ou as modificações estruturais da nanogaiola, bem como o impacto da umidade, temperatura e dinâmica molecular nos sistemas, destacamos que, a ampliação da análise de literatura aqui desenvolvida foi publicada no formato de artigo de revisão no *Journal of Nanoparticle Research*, com se pode conferir no APÊNDICE A, onde lista-se dos manuscritos publicados durante o período de doutoramento.

Além disso, no Capítulo 2, a base teórica da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é abordada, com a apresentação dos teoremas de Hohenberg e Kohn, as equações de Kohn-Sham, e as aproximações associadas ao funcional de troca e correlação, e às funções de dispersão, que evoluíram consideravelmente nos últimos anos. Novos estudos indicam que o funcional B3LYP com correção de dispersão D3 (B3LYP-D3) é adequado para descrever os sistemas em estudo. Outros métodos utilizados neste trabalho, como Extended Tight-Binding (xTB), Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT), Análise de Decomposição de Carga (CDA) e Dinâmica Molecular (DM), também são descritos.

No Capítulo 3 estão elencados os objetivos, geral e específicos.

O Capítulo 4 contém detalhes da metodologia utilizada.

Uma investigação sobre a interação das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  com metais de transição (TM = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn) é apresentada no capítulo 5. Essa interação foi examinada em cinco distintas posições na nanogaiola, gerando duas configurações dopadas ( $TMB_{11}N_{12}$  e  $B_{12}N_{11}TM$ ), duas configurações decoradas ( $TM@b_{64}$  e  $TM@b_{66}$ ) e uma configuração encapsulada ( $TM@B_{12}N_{12}$ ), proporcionando, assim, uma análise abrangente da capacidade dos metais de transição de modificar as propriedades do  $B_{12}N_{12}$ . Utilizando o software Orca 5.0, com B3LYP-D3/6-31G(d,p), foram analisadas, neste capítulo, propriedades como energia de coesão, gap de energia, ordem de ligação e RMSD, o resultado deste estudo foi publicado no *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*.

O Capítulo 6 apresenta o aprofundamento do estudo das nanogaiolas de  $B_{12}N_{12}$  modificadas com os metais de transição, destacando outros estudos como a dinâmica de

transferência de cargas entre as nanogaiolas e os metais, as características ópticas das nanogaiolas e um estudo da estabilidade dos sistemas desenvolvido por meio de dinâmica molecular quântica. Cumpre destacar que os resultados apresentados nesse capítulo deram origem a um manuscrito de estudo complementar (Parte 2) também publicado no *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*.

No Capítulo 7, é relatado um estudo sistemático acerca da adsorção do gás óxido nitroso ( $N_2O$ ) na superfície do  $B_{12}N_{12}$  em 50 nanogaiolas modificadas com TM, utilizando o funcional B3LYP-D3 e conjunto funções de base 6-31G(d,p). Os resultados indicaram uma adsorção fraca de  $N_2O$  na nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  e nas modificadas com Zn. Notadamente, o sistema  $Cu@B_{12}N_{12}$  evidenciou uma adsorção moderada, além de alta sensibilidade eletrônica e seletividade em relação ao  $N_2O$ , quando comparado a outros sistemas modificados. É relevante ressaltar que esse mesmo sistema também apresentou resultados promissores como sensor de função trabalho para a detecção de  $N_2O$ . Os resultados desse capítulo foram publicados no periódico *Sensors and Actuators: A. Physical*.

Dado que as nanogaiolas  $Cu-B_{12}N_{12}$  destacaram-se como melhores resultados no capítulo 6, sete configurações de adsorção da molécula de NO em  $B_{12}N_{12}$  isolado foram testadas no Capítulo 8, para obter o melhor modo de interação. A modificação de  $B_{12}N_{12}$  com cobre resultou em cinco estruturas otimizadas. A dinâmica molecular revelou que praticamente todos os sistemas são estáveis. Os resultados indicam que NO adsorve fracamente em  $B_{12}N_{12}$  pura, mas a modificação com cobre melhorou a adsorção. Verificou-se, que sobre  $B_{12}N_{12}$ , a molécula de NO adsorve pelo oxigênio, em detrimento do sítio nitrogênio. Ademais, nossos resultados demonstraram que o  $Cu@B_{12}N_{12}$  apresenta elevada sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap} = 87,4\%$ ) e expressiva variação de função trabalho ( $\Delta\Phi = 48,9\%$ ) para a detecção do gás NO. Enfatiza-se que os resultados apresentados nesse capítulo foram publicados no *Journal of Nanoparticle Research*.

Por fim, no Capítulo 9, são apresentadas as conclusões, destacando, com base nos resultados obtidos, a função crucial que as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$ , modificadas com metais de transição da primeira fila, desempenham na detecção dos gases  $N_2O$  e NO.

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente industrialização, urbanização e dependência de combustíveis fósseis intensificam a emissão de gases poluentes, como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$ , que contribuem para mudanças climáticas e poluição atmosférica, e de gases tóxicos, como  $\text{CO}$  e  $\text{HCN}$ , que representam riscos diretos à saúde humana devido à sua alta toxicidade, podendo causar asfixia e morte. O desenvolvimento de materiais avançados, como nanogaiolas  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ , é essencial para a detecção seletiva desses gases científica (Silva; Sousa; Varela Júnior, 2023b), contribuindo para a prevenção de acidentes, proteção da saúde pública e controle ambiental. Estudos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) destacam o potencial dessas nanogaiolas no sensoriamento de gases tóxicos, como  $\text{NO}$  e  $\text{N}_2\text{O}$  (Sousa et al., 2023b; Sousa et al., 2024).

O monóxido de nitrogênio ( $\text{NO}$ ) e o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) são dois gases inorgânicos que contêm nitrogênio e oxigênio, mas possuem propriedades distintas (Ravishankara; Daniel; Portmann, 2009). O  $\text{NO}$  é um gás incolor e inodoro com alta reatividade química, especialmente com o oxigênio atmosférico, formando dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ) (Finlayson-Pitts; Pitts, 1997). Ele desempenha um papel crucial na sinalização celular e na regulação vascular no corpo humano, sendo um mediador biológico importante (Moncada; Palmer; Higgs, 1991). Em contraste, o  $\text{N}_2\text{O}$  é um gás ligeiramente adocicado, incolor e não inflamável, conhecido popularmente como “gás hilariante” devido aos seus efeitos euforizantes quando inalado (Davy, 1800). O  $\text{N}_2\text{O}$  também tem aplicações significativas na medicina como anestésico e analgésico (Warner; Warner; Sanders, 2008). O  $\text{NO}$  tem aplicações tanto industriais quanto biomédicas. Na medicina, é usado terapêuticamente para tratar hipertensão pulmonar neonatal e outras condições cardiovasculares (Ignarro, 1990). Industrialmente, é produzido como subproduto em processos de combustão e certas reações químicas que envolvem ácidos nítricos (Steinfeld, 1998). O  $\text{N}_2\text{O}$  é amplamente utilizado na medicina como anestésico em procedimentos cirúrgicos e odontológicos, além de ser empregado como propelente em aerossóis alimentares e como agente oxidante em corridas de automóveis (Ravishankara; Daniel; Portmann, 2009).

Enquanto, o  $\text{NO}$  é um radical livre altamente reativo com aplicações biológicas e impacto ambiental significativo, o  $\text{N}_2\text{O}$  é uma molécula estável e menos reativa, com propriedades anestésicas e maior relevância como gás de efeito estufa. A diferença crucial está no número de elétrons de valência e na presença de um elétron desemparelhado no  $\text{NO}$ , contrastando com a estabilidade eletrônica do  $\text{N}_2\text{O}$ . A toxicidade dos gases  $\text{NO}$  e  $\text{N}_2\text{O}$  ao ser humano varia de acordo com o nível de exposição e o tempo de contato. A exposição

prolongada ao NO pode causar sérios danos respiratórios e cardiovasculares, uma vez que ele interfere com a capacidade do sangue de transportar oxigênio, formando metahemoglobina (Almeida et al., 2005). Além disso, a exposição ao NO<sub>2</sub>, formado pela oxidação do NO, pode causar inflamação das vias respiratórias e exacerbar condições como asma (Pyror, 1992). Por outro lado, o N<sub>2</sub>O, quando inalado em excesso, pode levar a efeitos neurotóxicos e hematológicos. A exposição crônica pode resultar em neuropatia periférica e disfunção da medula óssea devido à inibição da metionina sintase, uma enzima dependente da vitamina B12 (Sweeney et al., 1985). Além disso, o uso recreativo do N<sub>2</sub>O, sem supervisão médica, pode causar asfixia, perda de consciência e até danos cerebrais permanentes (Sanders et al., 2008). Esses motivos justificam o crescente interesse em desenvolver materiais estáveis, de baixo custo e com alta seletividade para a detecção rápida desses gases e deste estudo de sensoriamento com aplicação de nanogaiolas B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>.

### 1.1 A nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>

O fulereno C<sub>60</sub>, também conhecido como buckyball ou buckminsterfulereno em homenagem ao arquiteto Buckminster Fuller, foi uma das primeiras nanoestruturas de carbono descobertas, abrindo caminho para o desenvolvimento de novos nanomateriais a base de carbono. Sua estrutura única em forma de gaiola com 60 átomos de carbono permitiu explorar propriedades físicas e químicas interessantes em escala nanométrica (Fan et al., 2020b). A descoberta do C<sub>60</sub> em 1985, pelos pesquisadores Harold Kroto, Richard Smalley e Robert Curl, junto com seus colegas da Rice University (Kroto et al., 1985), foi um marco importante que impulsionou pesquisas sobre outras formas alotrópicas do carbono, como nanotubos e grafeno. Isso expandiu consideravelmente o campo da nanociência do carbono. Além disso, o C<sub>60</sub> e seus derivados têm encontrado aplicações em diversas áreas, como em biossensores e na medicina (Partha; Conyers, 2009). Em suma, o fulereno C<sub>60</sub> foi fundamental para estabelecer conceitos e métodos na nanociência, abrindo novas possibilidades de manipulação da matéria em escala atômica.

Essa descoberta abriu caminho para uma vasta gama de estudos teóricos e experimentais voltados à compreensão das propriedades ópticas e eletrônicas de estruturas similares, como o C<sub>24</sub> (Paul et al., 2018; Tahmasebi; Shakerzadeh; Biglari, 2016), com o objetivo de explorar seu potencial em diversas aplicações (Barreto et al., 2011; Hou; Wu; Liu, 2016). Esse progresso científico possibilitou o desenvolvimento de novas famílias de nanomateriais, entre eles as

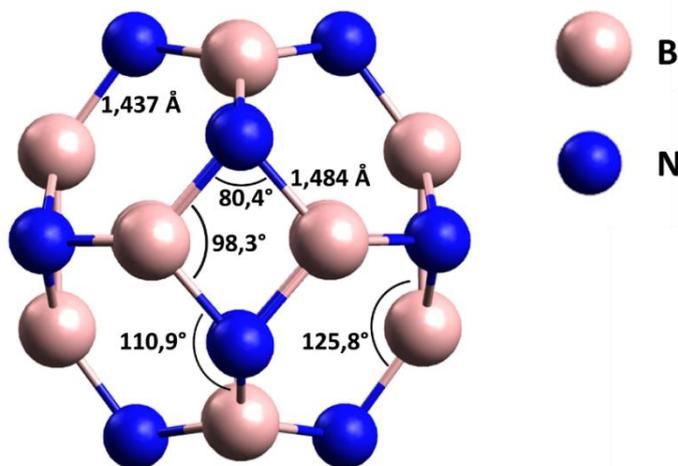
nanogaiolas de nitreto de boro, em especial a estrutura  $B_{12}N_{12}$ , que despertou grande interesse devido a suas características exclusivas, como baixa toxicidade, alta estabilidade térmica, propriedades mecânicas aprimoradas e notáveis propriedades elétricas e de superfície (Hou; Wu; Liu, 2016). Essas características tornam as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  candidatas promissoras para uma ampla gama de aplicações tecnológicas.

A nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  tem sido explorada para área de carreamento e liberação controlada de fármacos (Celaya et al., 2021; Rakib Hossain et al., 2021), um campo no qual sua biocompatibilidade e segurança são de suma importância. Além disso, essas nanogaiolas também mostram grande potencial para o armazenamento de hidrogênio (Janjua, 2021a; Rad; Ayub, 2016a), o que as torna componentes-chave em pesquisas sobre soluções energéticas sustentáveis. Outra aplicação significativa inclui o uso em baterias de lítio e sódio (Hosseini; Rastgou; Moradi, 2017; Selahvarzi; Karimian; Shamlouei, 2024), onde a estabilidade e as propriedades eletrônicas do  $B_{12}N_{12}$  podem contribuir para aumentar a eficiência energética e a vida útil das baterias. Ademais, essas estruturas têm sido investigadas para o desenvolvimento de sensores de moléculas tóxicas, dada a sua elevada sensibilidade e rápida resposta, o que as torna ideais para detectar poluentes e outros (Silva; Sousa; Varela Júnior, 2023).

A história das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  remonta ao trabalho de Jensen e Toftlundt (1993) foram os primeiros a prever a estabilidade dessa estrutura utilizando a teoria de Hartree-Fock (HF) e o método perturbativo de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2). Eles mostraram que a nanogaiola composta por seis anéis tetragonais e oito hexagonais era a mais estável, como representado na Figura 1.1, um achado que foi amplamente corroborado por estudos subsequentes, que identificaram o  $B_{12}N_{12}$  como a configuração mais estável do nitreto de boro (Strout, 2000). Em 2004, Oku *et al.* (2004) avançaram na pesquisa ao sintetizar com sucesso a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ , consolidando as previsões teóricas anteriores.

Desde então, diversos estudos têm se concentrado na síntese e caracterização dessas nanogaiolas de nitreto de boro (Silva; Sousa; Varela Júnior, 2023b), e as pesquisas teóricas têm continuamente expandido o conhecimento sobre suas propriedades. Recentemente, investigações computacionais têm demonstrado o grande potencial das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  em sensores químicos (Peng et al., 2004; Zhu et al., 2004), sugerindo que essas estruturas podem desempenhar um papel crucial no monitoramento ambiental e no desenvolvimento de tecnologias avançadas de detecção de gases. Portanto, as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  não apenas representam um marco no campo dos nanomateriais, mas também oferecem um futuro promissor em áreas como medicina, energia e meio ambiente, graças à sua versatilidade e propriedades excepcionais.

**Figura 1.1** – Estruturas otimizadas de  $B_{12}N_{12}$  em nível B3LYP/6-31G(d,p), com seis anéis tetragonais e oito anéis hexagonais.



Fonte: Autoria própria, 2024.

## 1.2 Estudos teóricos da detecção de gases tóxicos utilizando a nanogaiola $B_{12}N_{12}$

O histórico de aplicações do  $B_{12}N_{12}$  como substrato para a detecção de gases tóxicos foi iniciado em 2011 por Beheshtian e colaboradores (Beheshtian et al., 2011). Os autores observaram que o monóxido de carbono (CO) se adsorvia fisicamente à superfície de  $B_{12}N_{12}$ , com uma energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) menor que  $-0,30$  eV (Hadipour; Ahmadi Peyghan; Soleymanabadi, 2015; Kaewmaraya et al., 2021; Peng et al., 2004; Yong et al., 2016) e apresentou uma transferência de carga de  $0,20 |e|$  no sentido  $CO \rightarrow B_{12}N_{12}$ . Adicionalmente, os resultados revelaram que o  $B_{12}N_{12}$  é sensível ao CO, com sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ) de 33%, logo podendo detectar o gás. Este é um resultado notável considerando que materiais como nanotubos de carbono (CNT) e nanotubos de nitreto de boro (BNNT) puros não manifestavam sensibilidade à adsorção de CO (Baierle; Schmidt; Fazzio, 2007; Da Silva; Fagan; Mota, 2004; Peng; Cho, 2003; Wang; Zhang, 2008).

Silva e Varela Júnior (2022) investigaram a interação do CO com o  $B_{12}N_{12}$  sob campo elétrico, comparando os funcionais B3LYP e B97D. Concluíram que o funcional B97D, devido à inclusão de efeitos de dispersão, descreveu com maior precisão as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas do sistema. Além disso, demonstraram que a sensibilidade na detecção do CO aumenta com o campo elétrico aplicado. Vessally *et al.* (2017b), ao estudarem a mesma interação com funcionais diferentes, observaram que o aumento do percentual de Hartree-Fock (%HF) nos funcionais, de 10 a 100%, resultou em maiores sensibilidade eletrônica (de 56,1% para 75,5%), carga transferida (de  $0,18$  para  $0,29 |e|$ ), frequência de estiramento C–O (2020,5 a

3862,2  $\text{cm}^{-1}$ ) e energia de adsorção (de -0,156 a -1,114 eV). No entanto, ao compararem os resultados com outros funcionais, concluíram que funcionais com 10–20% de %HF são mais adequados para descrever o sistema, uma vez que, altos %HF, como em M06-2X (54% HF) e M06-HF (100% HF), superestimam propriedades como a energia de adsorção e a sensibilidade eletrônica.

Onsori e Liyaghati-Delshad (2017) apresenta o efeito do %HF na sensibilidade do  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  para o gás  $\text{NO}_2$ , e observaram, que a energia de adsorção e a sensibilidade foram afetados pelo aumento do %HF, que acarretou em uma diminuição na  $\Delta E_{\text{gap}}$  de 71,59 para 35,59%, indicando que a sensibilidade eletrônica possui forte dependência do %HF utilizado nos cálculos. Tendência similar foi observada para a energia de adsorção, e para uma variação de 0 até 27 % no %HF, observou-se que a  $E_{\text{ads}}$  variou de -0,28 a -0,27 eV. Indicando, assim, que funcionais com grande %HF (M06-2X e M06-HF) falham em prever as propriedades energéticas e eletrônicas do sistema, como fora observado por Vessally *et al.* (2017b).

A esse respeito, um exemplo pode ser inferido a partir da comparação com trabalhos científicos publicados que utilizaram o funcional B3LYP (com correção de dispersão D3) e mostraram que o  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  é insensível à molécula de  $\text{NH}_3$  (Badran; Eid; Ammar, 2020; Peyghan; Soleymanabadi, 2015) com os dados obtidos utilizando o funcional M06-2X, mostrando que a amônia ( $\text{NH}_3$ ) adsorve preferencialmente em  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  em relação às moléculas de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Ou seja, revelando claramente a utilização do funcional M06-2X falha na previsão da sensibilidade da nanogaiola frente ao gás de interesse, como relatado anteriormente (Onsori; Liyaghati-Delshad, 2017; Vessally et al., 2017b). Além disso, o trabalho de Farrokhpour, Jouypazadeh e Sohroforouzani (2020) revelou que os resultados obtidos em nível B3LYP-D3 são consistentes, pois estavam de acordo com os dados obtidos utilizando cálculos MP2.

A interação da nanogaiola  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  com a molécula de  $\text{NO}_2$  foi testada por Beheshtian e colaboradores (Beheshtian et al., 2012a), em que os autores observaram que a estrutura mais estável apresenta uma ligação entre um dos dois átomos de oxigênio da molécula  $\text{NO}_2$  e um dos átomos de boro da nanogaiola, exibindo uma transferência de carga que se dava na direção  $\text{B}_{12}\text{N}_{12} \rightarrow \text{NO}_2$ , indicando que a nanogaiola atuou, agora, como um doador de carga, ou seja, o  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  pode apresentar-se como receptor de carga (Beheshtian et al., 2011) ou doador (Beheshtian et al., 2012a), dependendo do gás interagente. Além disso, comparando o desempenho do  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  em relação aos gases  $\text{NO}_2$  e  $\text{CO}$ , observou-se que a nanogaiola foi mais sensível ao  $\text{NO}_2$  (58%) do que ao  $\text{CO}$  (33%) e que, inclusive, poder-se-ia detectar simultaneamente os gases  $\text{NO}_2$  e  $\text{CO}$ .

Beheshtian *et al.* (2012b) foram os primeiros a testar a seletividade da nanogaiola de  $B_{12}N_{12}$  frente ao gás NO na presença de outros gases ( $N_2$ ,  $H_2$  e  $CH_4$ ). Os autores demonstraram que a sensibilidade de 53,22% do  $B_{12}N_{12}$  ao NO foi superior em comparação à nanogaiola  $Al_{12}N_{12}$  ( $\Delta E_{\text{gap}} = 36,39\%$  para NO) (Beheshtian; Peyghan; Bagheri, 2012), sugerindo, assim, uma superioridade do  $B_{12}N_{12}$  na detecção de NO. Além disso, evidenciaram que o  $B_{12}N_{12}$  era insensível aos gases interferentes atmosféricos testados. Destaca-se que a seletividade ainda é um aspecto pouco explorado nesses sistemas. Observou-se, uma relação direta entre a  $E_{\text{ads}}$  e carga transferida ( $Q_{\text{CT}}$ ), sendo que o sistema  $B_{12}N_{12}$ -NO foi o que apresentou valor de  $E_{\text{ads}}$  mais negativo e de  $Q_{\text{CT}}$  mais positivo, indicando maior atividade em relação aos gases  $N_2$ ,  $H_2$  e  $CH_4$ .

Vessally *et al.* (2017a) estudaram a detecção seletiva de haletos de cianogênio (CNF, CNCl e CNBr). Os autores observaram que os haletos de cianogênio reagiram de forma mais eficaz pela interação de seu átomo N com o átomo B do  $B_{12}N_{12}$ . Além disso, observaram que o valor de  $E_{\text{ads}}$  variou na ordem CNBr > CNCl > CNF, indicando que a  $E_{\text{ads}}$  é inversamente proporcional à eletronegatividade do haleto. A mesma tendência foi observada para a sensibilidade eletrônica da nanogaiola de  $B_{12}N_{12}$ , com valores de  $\Delta E_{\text{gap}}$  de aproximadamente 38%, 28% e 17% para CNBr, CNCl e CNF, respectivamente, indicando que é possível detectar simultaneamente os haletos de cianogênio.

Foram testados o efeito da concentração e seletividade do gás, e Shakerzadeh (2016) observou que, mesmo em altas concentrações do formaldeído ( $H_2CO$ ), o  $B_{12}N_{12}$  continua respondendo, porém com uma diminuição na sensibilidade eletrônica (de 50,88% a 45,17%), essa diminuição foi mais pronunciada para a energia de adsorção (de -0,566 eV para -0,368 eV), indicando a facilitação do processo de dessorção com aumento da concentração. Por outro lado, Noei (2017) observou que um aumento na concentração de  $SO_2$  foi acompanhado por um aumento significativo na sensibilidade eletrônica de 29,8% (uma molécula de  $SO_2$ ) para 80,0% (quatro  $SO_2$ ).

Por fim, os gases HNO, HCN,  $COCl_2$ ,  $N_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $O_3$  foram investigados e observou-se uma correlação linear entre  $E_{\text{ads}}$  e a carga transferida para os quatro modos de interação HNO- $B_{12}N_{12}$  (Solimannejad; Noormohammadbeigi, 2016). Vahabi e Soleymanabadi (2016) observaram que a quimissorção apresenta maior sensibilidade eletrônica em comparação à fisissorção. No caso do HCN a interação com maior sensibilidade ( $\Delta E_{\text{gap}} = 41,62\%$ ) se deu com a ligação entre o B (de  $B_{12}N_{12}$ ) e N (de HCN) (Baei, 2013). Para a interação do  $COCl_2$ , observou-se uma interação fraca de natureza física com uma baixa sensibilidade ( $\Delta E_{\text{gap}} = 11,60\%$ ) (Padash et al., 2019). Uma energia de adsorção ainda mais fraca foi observada na interação com  $N_2O$ , bem como uma baixíssima sensibilidade ( $\Delta E_{\text{gap}} = 2,34\%$ ) (BAEI et al.,

2016). Mesmo cenário obtido para a interação com  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  com sensibilidades eletrônicas de 0,58 e 0,02%, respectivamente (CHOIR et al., 2024). Para a interação com o  $\text{O}_3$ , verificou-se que o fluxo de carga ocorreu da nanogaiola para o ozônio. Além disso, pode-se constatar que o  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  foi mais sensível ao  $\text{O}_3$  ( $\Delta E_{\text{gap}} = 78\%$ ) (Panahyab; Soleymanabadi, 2016) que para os gases  $\text{HNO}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{COCl}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ .

### 1.3 Estudos teóricos da detecção de gases tóxicos usando nanogaiolas dopadas de $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$

A modificação do  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  com metais é uma abordagem amplamente explorada para ajustar suas propriedades químicas, eletrônicas, magnéticas e ópticas, visando aplicações em catálise, sensores, armazenamento de energia e outras áreas da nanotecnologia, como mostraremos mais a diante. As formas principais de modificação são (Abbasi; Nemati-Kande; Mohammadi, 2018):

**Dopagem** – Onde o metal substitui um átomo na rede da nanogaiola.

- ❁ - Substituição de um átomo de boro ( $\text{MB}_{11}\text{N}_{12}$ ).
- ❁ - Substituição de um átomo de nitrogênio ( $\text{B}_{12}\text{N}_{11}\text{M}$ ).

**Decoração** – O metal se liga à superfície da nanogaiola sem substituir átomos, existem seis possíveis configurações de ligação:

- ❁ - Sobre um átomo de boro (*Top in* boro:  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{M}(\text{B})$ ),
- ❁ - Sobre um átomo de nitrogênio (*Top in* nitrogênio:  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{M}(\text{N})$ ),
- ❁ - No centro de um anel hexagonal ( $\text{M}@\text{R}_6$ ).
- ❁ - No centro de um anel tetragonal ( $\text{M}@\text{R}_4$ ).
- ❁ - Sobre uma ligação entre dois anéis hexagonais ( $\text{M}@\text{b}_{66}$ ).
- ❁ - Sobre uma ligação entre um anel hexagonal e um anel tetragonal ( $\text{M}@\text{b}_{64}$ ).

**Encapsulamento** – O metal é inserido no interior da nanogaiola e também não ocorre substituição de átomos na estrutura ( $\text{M}@\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ ).

Soltani e Javan (2015), investigaram a modificação do  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  para aprimorar suas propriedades na detecção de gases tóxicos, testando o monóxido de carbono (CO). Os autores doparam a estrutura com átomos de Ga, Ge e Mg, observando aumento na energia de adsorção, sensibilidade eletrônica e função trabalho, com destaque para a nanogaiola  $\text{GaB}_{11}\text{N}_{12}$ . Entretanto, enquanto a maior sensibilidade ao CO ocorreu na ligação do gás com o boro em  $\text{GeB}_{11}\text{N}_{12}$ , nas nanogaiolas  $\text{GaB}_{11}\text{N}_{12}$  e  $\text{MgB}_{11}\text{N}_{12}$ , o maior  $\Delta E_{\text{gap}}$  foi observado com o CO

ligado aos átomos de Ga e Mg, respectivamente. Os resultados indicam que a  $\text{GaB}_{11}\text{N}_{12}$  é uma candidata promissora como sensor eletrônico ou dispositivo de função trabalho para o gás CO.

Diversos estudos investigaram a dopagem de  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  e  $\text{B}_{16}\text{N}_{16}$ , destacando-se os trabalhos com Al e Ga (Shakerzadeh; Khodayar; Noorizadeh, 2016), que evidenciaram uma redução no gap HOMO-LUMO ( $E_{\text{gap}}$ ), aumento na reatividade e maior capacidade de adsorção para fosgênio ( $\text{COCl}_2$ ), com  $E_{\text{ads}}$  para  $\text{GaB}_{11}\text{N}_{12}$  (de -0,03 para -0,56 eV),  $\text{GaB}_{15}\text{N}_{16}$  (de -0,07 para -0,53 eV),  $\text{AlB}_{11}\text{N}_{12}$  (de -0,03 para -0,94 eV) e  $\text{AlB}_{15}\text{N}_{16}$  (de -0,07 para -0,93 eV). Esses efeitos podem ser vantajosos para distinguir gases interferentes, embora tal aplicação não tenha sido avaliada (Hadipour; Peyghan; Soleymanabadi, 2015; Kaewmaraya et al., 2021; Yong et al., 2016).

Azimi e Tazikeh-Lemeski (2020) examinaram  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  pura e dopada com Al, Mg e Ge na detecção de cloreto de cianogênio ( $\text{CNCl}$ ), identificando  $\text{AlB}_{11}\text{N}_{12}$  como tendo a maior energia de adsorção (-1,38 eV), mas baixa sensibilidade (4,67%), enquanto  $\text{GeB}_{11}\text{N}_{12}$  demonstrou maior sensibilidade (55,12%) e energia de adsorção moderada (-0,51 eV), sendo mais eficaz para  $\text{CNCl}$ . No entanto, resultados divergentes foram observados para a detecção de CO (Soltani; Javan, 2015), onde a dopagem com Ge foi ineficaz.

Larki e coautores (2019) compararam dopagens com metais representativos (Al, Ga) e de transição (Sc) para interação com  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$  e  $\text{AsH}_3$ . A dopagem com Sc aumentou a capacidade de adsorção, mas não a sensibilidade eletrônica. Em contraste,  $\text{AlB}_{11}\text{N}_{12}$  e  $\text{GaB}_{11}\text{N}_{12}$  mostraram maior sensibilidade, particularmente para  $\text{PH}_3$ , de 6,83% ( $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ ) para 31,82% ( $\text{GaB}_{11}\text{N}_{12}$ ). Esses resultados sugerem que a dopagem nem sempre melhora substancialmente as propriedades eletrônicas das nanogaiolas.

Rahimi e Zabardsti (2017) investigaram a aplicação do  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  dopado com escândio ( $\text{ScB}_{11}\text{N}_{12}$ ) como material para a detecção eletrônica e óptica do gás  $\text{H}_2\text{S}$ . Os resultados indicaram que a adsorção de  $\text{H}_2\text{S}$  na superfície de  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  não é espontânea ( $\Delta G_{\text{ads}} > 0$ ) e apresenta um tempo de recuperação extremamente curto. Embora a sensibilidade tenha mostrado um aumento pouco expressivo (de 7% do  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  para 7,2% para o  $\text{ScB}_{11}\text{N}_{12}$ ), os cálculos baseados em TD-DFT sugeriram que a estrutura  $\text{ScB}_{11}\text{N}_{12}$  pode ser aplicada como sensor óptico para  $\text{H}_2\text{S}$ .

Ammar, Badran e Eid (2020) testou a dopagem da nanogaiola  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  com dois metais de transição (Mn e Fe) para estudar a interação com os gases tóxicos CO, NO e  $\text{NH}_3$ . Os resultados revelaram que a  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  pura é mais estável em comparação com as dopadas com Mn e Fe ( $\text{MnB}_{11}\text{N}_{12}$  e  $\text{FeB}_{11}\text{N}_{12}$ ), evidenciando que a dopagem acarreta em um consumo de energia,

exigindo, um aumento correspondente na sensibilidade eletrônica para compensar esse consumo.

Silva e Varela Junior (2024) investigaram o  $B_{12}N_{12}$  dopado com metais de transição da primeira fila (Fe, Co, Ni, Cu e Zn) para a detecção de cloreto de cianogênio (CNCl). Os cálculos revelaram elevada sensibilidade e energia de adsorção moderada para  $CuB_{11}N_{12}$  ( $\Delta E_{gap} = 87,5\%$ ;  $E_{ads} = -0,79$  eV) e  $NiB_{11}N_{12}$  ( $\Delta E_{gap} = 79,3\%$ ;  $E_{ads} = -0,80$  eV), com tempos de recuperação de 22 s e 33 s, respectivamente. Os autores concluíram que essas nanogaiolas são promissoras para detectar CNCl, superando outras e sistemas relatados na literatura.

Estudos sobre sistemas dopados, como as do tipo  $MB_{11}N_{12}$ , são amplamente relatados. No entanto, Rad e Ayub (2017) investigaram nanogaiolas decoradas com níquel ( $Ni@b_{66}$  e  $Ni@b_{64}$ ) para interação com os gases  $O_3$  e  $SO_2$ . Os resultados mostraram que a interação com  $O_3$  foi mais efetiva, com maiores valores de energia de adsorção e transferência de carga. Apesar disso, a sensibilidade foi superior para  $SO_2$ , como observado para  $Ni@b_{64}$ :  $\Delta E_{gap} = 21,8\%$  para  $O_3$  e  $\Delta E_{gap} = 36,9\%$  para  $SO_2$ . Os autores concluíram que nanogaiolas decoradas com Ni são promissoras para detectar ambos os gases. Posteriormente, Silva *et al.* (Silva; Silva; Varela Júnior, 2022), por meio de dinâmica molecular, confirmaram que  $Cu@b_{64}$  é mais estável, sendo que  $Cu@b_{66}$  tende a se converter em  $Cu@b_{64}$ , conforme demonstrado em resultados antes publicados (Sousa et al., 2023) e apresentados nesta tese.

Silva e Varela Júnior (2023) investigaram três formas de modificação do  $B_{12}N_{12}$  (decorada, dopada e encapsulada) e suas propriedades adsorptivas, vibracionais e eletrônicas na interação com CO. Destacaram a eficácia da dopagem com cobre, especialmente para  $CuB_{11}N_{12}$ , que apresentou aumento significativo no  $\Delta E_{gap}$  (47% para 81,6%), energia de adsorção moderada (-0,60 eV) e tempo de recuperação de 14 ms, permitindo reaproveitamento no ciclo de adsorção-dessorção. Testes com gases interferentes ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $N_2O$ ) confirmaram sua alta sensibilidade, seletividade e viabilidade como sensor químico para CO.

Sousa *et al.* (2023b) estudaram a nanogaiola  $Cu@B_{12}N_{12}$  para detecção de NO, observando melhor adsorção via átomo de O, alta sensibilidade (87,4%) e energia de adsorção moderada. A análise de dinâmica molecular revelou mudanças configuracionais em alguns sistemas, como a conversão de  $Cu@b_{66}$  em  $Cu@b_{64}$ , além de destacar sua aplicação em sensores baseados na função trabalho. A comparação com sistemas da literatura reforçou a viabilidade do  $Cu@B_{12}N_{12}$  como sensor seletivo e estável para NO.

Roy *et al.* (2023) analisaram as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$ ,  $Al_{12}N_{12}$  e  $Ga_{12}N_{12}$  para detecção de ozônio ( $O_3$ ) usando os funcionais B3LYP e wB97XD, observando adsorção fraca em  $B_{12}N_{12}$  e mais intensa nas demais. A dopagem de  $B_{12}N_{12}$  com Al ou Ga elevou a sensibilidade para

80,34% e 77,98%, respectivamente. Das *et al.* (2023) investigaram a adsorção de H<sub>2</sub>Se em nanogaiolas puras e dopadas com Ni, concluindo que Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, Al<sub>12</sub>P<sub>12</sub> e Ni-dopadas são promissoras, com NiB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> destacando-se pela alta sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{\text{gap}} = 42\%$ ) e adsorção moderada de O<sub>3</sub>. Dhali *et al.* (2023) estudaram a adsorção de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O em nanogaiolas puras e dopadas com Sc e Ti, demonstrando adsorções estáveis e exotérmicas em ScB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> e ScAl<sub>11</sub>P<sub>12</sub>. Apesar disso, a baixa sensibilidade e alta energia de adsorção podem ser manipuladas com temperaturas elevadas para a promoção de aplicações sensoriais eficientes.

A revisão da literatura apresentada mostra que diversos metais foram testados na modificação do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, mas poucos trazem a perspectiva de modificação com toda uma série de metais. Diferentes gases tóxicos foram investigados, mas a maioria dos estudos abordou apenas uma forma de modificação da nanogaiola, com apenas dois artigos analisando as formas decorada, encapsulada e dopada. Poucos trabalhos exploraram a detecção seletiva de gases tóxicos em presença de gases interferentes e há escassez de estudos envolvendo dinâmica molecular, efeito da umidade ou atividade óptica. Não há estudos sobre aplicação de campo elétrico externo, efeito da concentração de gases, seletividade, decomposição de cargas ou quiralidade. Esses pontos ressaltam o vasto potencial de pesquisa envolvendo essas nanogaiolas, como proposto nesta Tese.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 A equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger, proposta por Erwin Schrödinger em 1926, é hoje considerada um elemento central da mecânica quântica (Shigeta, 2013), e ela possui duas formas: a equação independente do tempo, aplicada a estados estacionários, e a dependente do tempo, usada para sistemas em evolução. A equação de Schrödinger continua a ser uma base teórica essencial na física quântica e é aplicada a áreas como física atômica, molecular, e matéria condensada (Shigeta, 2013).

Na química quântica, a equação de Schrödinger é fundamental para descrever a distribuição eletrônica e compreender propriedades moleculares. A função de onda fornece informações suficientes para obter a probabilidade de encontrar partículas em uma determinada região e estados de energia, permitindo modelar estruturas moleculares e explicar ligações químicas e orbitais atômicos. A quantização de energia é essencial para interpretar fenômenos como transições eletrônicas e propriedades espectroscópicas, formando uma base sólida que conecta a estrutura atômica e molecular à física quântica (Bandrauk; Lu, 2013; Giona, 1993; Lee; Zhu, 1999; Schleich et al., 2013). Assim, a equação de Schrödinger é uma ferramenta indispensável para a compreensão dos fenômenos microscópicos e para o avanço da química teórica (Szabo; Ostlund, 1996). A equação na forma não relativística e independente do tempo para uma distribuição de elétrons e núcleos pode ser escrita de forma:

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

em que  $\Psi$  é a função de onda,  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano que é um operador de energia, e  $E$  é o autovalor referente a energia. Por sua vez, o Hamiltoniano pode ser escrito:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.2)$$

onde temos os operadores:

$$\text{Energia cinética dos núcleos:} \quad \hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2;$$

$$\text{Energia cinética dos elétrons:} \quad \hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2;$$

$$\text{Energia potencial devido à repulsão núcleo-núcleo:} \quad \hat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|};$$

$$\text{Energia potencial devido à atração núcleo-elétron:} \quad \hat{V}_{ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|};$$

$$\text{Energia potencial devido à repulsão elétron-elétron:} \quad \hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$

A equação de Schrödinger possui solução exata apenas para o átomo de hidrogênio devido à sua simplicidade, com um único elétron orbitando o núcleo. Para sistemas com mais de um elétron, a equação se torna extremamente complexa devido às interações eletrônicas, como repulsão entre elétrons e correlação eletrônica, tornando impossível sua solução exata na maioria dos casos. Assim, são necessárias aproximações, como a Aproximação de Born-Oppenheimer.

Métodos como Hartree-Fock e Teoria do Funcional da Densidade (DFT) oferecem soluções aproximadas. Hartree-Fock simplifica o problema ao considerar que cada elétron se move em um campo médio criado pelos outros, mas não descreve com precisão os efeitos de correlação eletrônica. DFT, utiliza a densidade eletrônica em vez das funções de onda, destaca-se por oferecer boas aproximações para propriedades de sistemas eletrônicos complexos com menor custo computacional (Geerlings; De Proft; Langenaeker, 2003).

## 2.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer, introduzida por Max Born e Robert Oppenheimer na década de 1920, é a principal aproximação feita no sentido de resolver a equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos. Aproximação de Born-Oppenheimer simplifica a equação de Schrödinger separando o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos. Isso é possível devido à diferença significativa nas massas dos núcleos e dos elétrons, o que permite tratar os núcleos como praticamente estacionários em comparação aos elétrons. Assim, a equação de Schrödinger é resolvida primeiro para os elétrons com os núcleos fixos e, em seguida, para os núcleos com o potencial gerado pelos elétrons.

Assim, o termo referente à energia cinética entre os núcleos pode ser desprezado e o termo para a energia de repulsão núcleo-núcleo se torna constante (Szabo; Ostlund, 1996):

$$\hat{H}_{BO}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.3)$$

Apesar da aproximação de Born-Oppenheimer ter simplificado o operador Hamiltoniano, a solução para sistemas multieletrônicos, é preciso recorrer a outras aproximações, como, por exemplo, o método Hartree-Fock e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que são duas vertentes de cálculo que levam a bons resultados, porém baseadas em teorias diferentes (Fazzio; Canuto; Vianna, 2018), a primeira em funções de onda e a segundo na densidade eletrônica. A aproximação Born-Oppenheimer é um conceito

fundamental em química quântica que tem sido amplamente utilizado em conjunto com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para simulações moleculares.

### **2.3 A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)**

Thomas e Fermi (Lieb; Simon, 1977) propuseram um método voltado para sistemas de muitos elétrons, fundamentado no modelo de Fermi-Dirac para gás de elétrons livres (Uehling; Uhlenbeck, 1933). A importância desse método reside no fato de que foi o primeiro a expressar a energia do sistema em termos da densidade eletrônica. Contudo, ele não obteve sucesso significativo, pois não incorporava o conceito de autoconsistência nos cálculos da energia total.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) revolucionou os estudos de sistemas moderadamente grandes ( $N \geq 20$  átomos), permitindo maior concordância com dados experimentais. A DFT se baseia na densidade eletrônica ( $\rho$ ), como variável essencial e foi rigorosamente formalizada com a publicação dos teoremas de Hohenberg e Kohn (1964). Essa teoria possibilitou avanços na descrição de conceitos químicos importantes, como potencial químico, maciez, dureza e a equalização da eletronegatividade. O desenvolvimento da DFT foi impulsionado pelo desenvolvimento de funcionais de troca-correlação mais precisos e algoritmos eficientes para integração numérica. A adoção desse método cresceu com sua implementação em diversos pacotes de cálculo de estrutura eletrônica, como GAMES, NWCHEM, SIESTA, ORCA e GAUSSIAN.

Em 1965, Kohn e Sham (1965) apresentaram uma abordagem para lidar com o cálculo da energia cinética por meio do método Kohn-Sham (KS). Esse método permitiu a aplicação prática da DFT em estudos de estrutura eletrônica. Diferentemente de outros métodos, como os semiempíricos que se aproximam do Hartree-Fock, a DFT oferece uma alternativa mais próxima da solução exata para problemas de muitos elétrons.

### **2.4 Os Teorema de Hohenberg e Kohn**

Pierre Hohenberg (1934–2017) foi um físico teórico americano especializado em física da matéria condensada. Ele contribuiu para várias áreas, incluindo dinâmica crítica e teoria de sistemas quânticos. Walter Kohn (1923–2016) foi um físico e químico teórico austríaco-americano, que recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1998 por suas contribuições à DFT.

Ambos foram essenciais para o desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade, publicada em 1964.

Uma descrição do sistema eletrônico dado pelo Hamiltoniano é representada pela equação 2.4 e sua compreensão é necessária para os teoremas de Hohenberg e Kohn.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} + v(r_i) \quad (2.4)$$

Onde  $v(r)$  representa algum potencial externo, tanto a energia do estado fundamental como a função de onda do estado fundamental podem ser determinadas minimizando o funcional da energia. A partir da forma do operador do Hamiltoniano total, fica óbvio que duas quantidades fixam completamente o referido Hamiltoniano. Essas quantidades dizem respeito ao número  $N$  de elétrons do sistema e o potencial externo,  $v$ , que determina todas as propriedades do sistema no estado fundamental.

Hohenberg e Kohn (1964) mostraram que é possível usar a densidade eletrônica  $\rho$  como variável básica ao invés de  $N$  e  $v$ . Deste modo, propuseram dois teoremas que podem ser definidos da seguinte forma:

**Primeiro teorema:** para um sistema não degenerado no estado fundamental, O potencial externo é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(r)$  (exceto por uma constante). Essa afirmação possui consequências de grande alcance. Desde que se  $\rho(r)$  determina  $v$ , e trivialmente  $N$ , conseqüentemente  $\rho(r)$  determina o Hamiltoniano  $\hat{H}$ , daí, implicitamente, todas as propriedades deriváveis do  $\hat{H}$ .

**Segundo teorema:** Estabelece que, havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica,  $p(r)$ , de modo que  $p(r) \geq 0$  e  $\int p(r)dr = N$ , a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja,  $E[p] \geq E[\rho] = E_0$ . Pode-se, então, definir um funcional universal:

$$F[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \psi \rangle \quad (2.5)$$

Pois  $T$  e  $V_e$  aplicam-se universalmente a todos os sistemas eletrônicos.

Dessa forma, é necessário observar que  $\tilde{\rho}(r)$  define seu próprio  $\tilde{v}(r)$ , e, conseqüentemente, o Hamiltoniano  $\hat{H}$  e  $\tilde{\psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$ . A função  $\tilde{\psi}(r_1, r_2, \dots, r_N)$ , por sua vez, pode ser usada como uma função tentativa para o sistema com o potencial externo  $v(r)$ . De acordo com o princípio variacional, tem-se

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \leq E_v[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r)v(r)dr \quad (2.6)$$

Os dois teoremas de Hohenberg-Kohn mostram como se pode determinar um estado fundamental de um sistema com um dado potencial externo, usando-se a densidade eletrônica tridimensional como variável básica, em vez de se utilizar a função de onda de N-elétrons, que é muito mais complexa.

## 2.5 O método de Kohn–Sham

O método de Hohenberg e Kohn não desenvolve um procedimento prático para a construção do funcional  $F[\rho]$ . Nesta vertente, Kohn – Sham resolvem este problema (Kohn; Sham, 1965). Eles introduziram a ideia dos orbitais monoelétrônicos, os quais podem ser construídos de modo rigoroso. Com essa ideia, a descrição da contribuição da energia cinética pode ser representada mais apropriadamente.

Kohn e Sham apresentaram uma estratégia para calcular a estrutura eletrônica de sistemas de muitas partículas em que a energia do estado fundamental de um gás de elétrons não homogêneo interagindo com um potencial externo estático  $v(r)$  é escrito como:

$$E[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G[\rho] \quad (2.7)$$

onde  $G[\rho]$  também é um funcional universal, podendo ser escrito na forma

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.8)$$

sendo  $T_0[\rho]$  a energia cinética dos elétrons não interagentes e  $E_{xc}[\rho]$  contém a energia de troca e a energia de correlação de um sistema interagente com densidade  $\rho(r)$ . Sendo assim, o funcional de energia do estado de um sistema multieletrônico pode ser escrito:

$$E[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + T_0[\rho] + \int \rho(r) E_{xc}[\rho] d^3r \quad (2.9)$$

De acordo com o teorema variacional, tomando a variação de  $E[\rho(r)]$ , com o vínculo que a carga eletrônica total seja fixa e aplicando a condição de extremo incluindo o vínculo obtemos

$$\int \delta\rho(r) \left\{ \frac{\delta T_0}{\delta\rho} + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3r = 0 \quad (2.10)$$

que é a equação de Euler-Lagrange para um sistema de partículas não interagentes movendo-se sob um potencial efetivo, sendo  $v_{xc}[\rho]$  o potencial de troca-correlação

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho} \quad (2.11)$$

e a energia cinética dos elétrons não interagentes, pode ser escrito como:

$$T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r \quad (2.12)$$

A solução da equação acima pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger com Hamiltoniano monoelétrônico para um sistema auxiliar de partículas não interagentes

$$\hat{h}^{KS}\psi_i(r) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}[\rho]\right)\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (2.13)$$

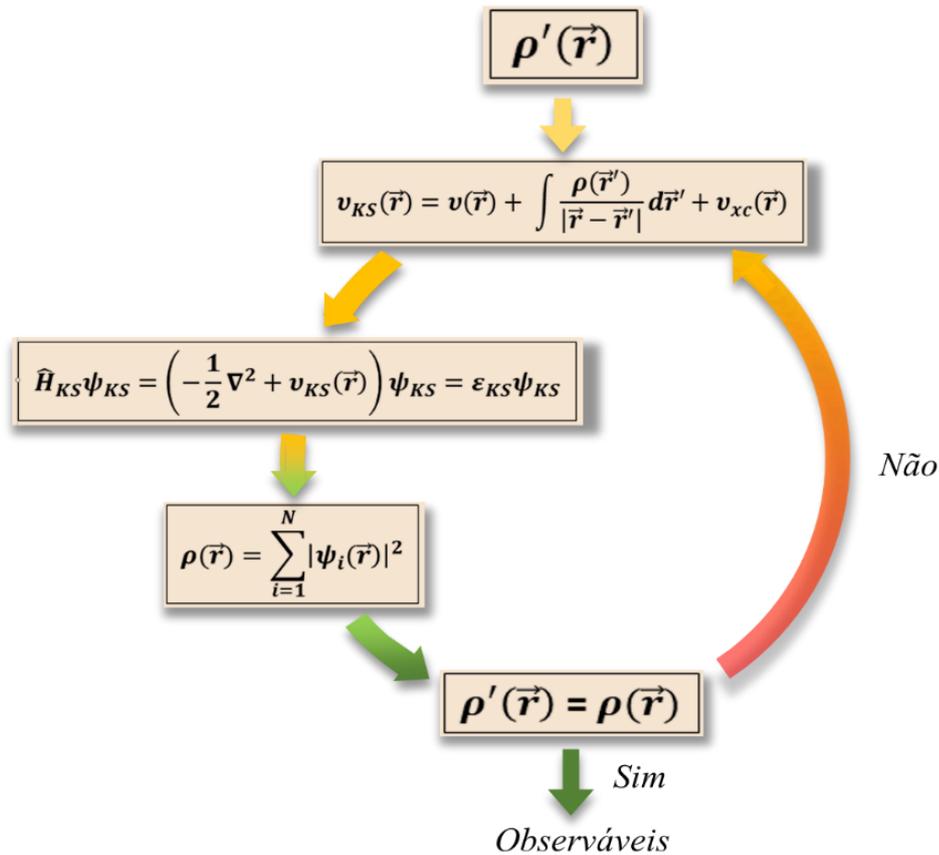
$$\text{Com: } \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.14)$$

onde  $v^{KS}[\rho]$  é o potencial efetivo de Kohn-Sham dado por:

$$v^{KS}[\rho] = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + v_{xc}[\rho] \quad (2.15)$$

Dessa forma,  $v^{KS}$  depende de  $\rho$  e, portanto, as equações acima devem ser resolvidas autoconsistentemente e são conhecidas como equações Kohn-Sham (1965). O processo iterativo começa com uma aproximação para a densidade  $\rho(r)$ , em seguida obtêm-se  $v^{KS}(r)$  e encontra-se uma nova densidade  $\rho'(r)$  aplicando a equação de Schrödinger, até que  $\rho(r) = \rho'(r)$  para uma dada tolerância previamente estabelecida, sendo necessário fazer uma escolha a priori do funcional de troca-correlação,  $E_{xc}[\rho]$ . O esquema, para o processo de cálculo autoconsistente, pode ser observado na Figura 2.1.

**Figura 2.1** – Procedimento autoconsistente de resolução das equações Kohn-Sham.



Fonte: Adaptado de Vianna, Fazzio e Canuto (2018).

O funcional de troca e correlação é um elemento central na DFT, que busca descrever a energia total de um sistema eletrônico como uma função da densidade eletrônica. Na DFT, a energia total  $E[\rho]$  de um sistema de  $N$  elétrons é expressa como:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{est}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.16)$$

onde  $T[\rho]$  é a energia cinética dos elétrons,  $V_{est}[\rho]$  é a interação dos elétrons com o potencial externo (como o potencial nuclear),  $J[\rho]$  é a energia de repulsão coulombiana (energia Hartree), e  $E_{xc}[\rho]$  é o funcional de troca e correlação, responsável por descrever os efeitos quânticos de troca e correlação entre os elétrons. Como a energia de troca e correlação não pode ser determinada exatamente, esse funcional é modelado através de aproximações.

## 2.6 Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação

Uma das aproximações mais simples é a LDA (*Local Density Approximation*), que assume que a densidade eletrônica é uniforme em pequenas regiões do espaço e aplica resultados obtidos para o gás de elétrons homogêneo. A expressão para o funcional  $E_{xc}[\rho]$  na LDA é dada por (Duarte; Rocha, 2007):

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad (2.17)$$

onde  $(\rho(r))$  é a densidade de energia de troca e correlação local. Embora a LDA funcione bem para sistemas com densidade quase uniforme (como metais), ela apresenta limitações para moléculas e materiais complexos, onde a LDA apresenta resultados razoáveis, contudo a precisão química ainda não foi alcançada (Perdew; Zunger, 1981).

Para superar essas limitações, utiliza-se a GGA (*Generalized Gradient Approximation*), que incorpora o gradiente da densidade eletrônica  $\nabla\rho(r)$  permitindo uma melhor descrição das regiões onde a densidade varia rapidamente. O funcional GGA pode ser expresso como (Duarte; Rocha, 2007):

$$E_{xc}[\rho] = \int f(\rho(r) \varepsilon_{xc} \nabla\rho(r)) d^3r \quad (2.18)$$

Além das aproximações LDA e GGA, uma classe mais avançada de funcionais é composta pelos funcionais híbridos, que combinam a troca exata da Teoria de Hartree-Fock com funcionais de DFT aproximados. Cabe frisar que o fato de o DFT ser considerado puramente *ab initio* dependerá do funcional de troca e correlação escolhido (Fazzio; Canuto; Vianna, 2018). Além disso, destaca-se que dentre funcionais híbridos, o B3LYP, o qual foi utilizado neste trabalho para os cálculos desenvolvidos, com 20% de contribuição HF, é o mais

popular em Química (Demir; Fellah, 2020; Morgante; Peverati, 2020). A energia total nesses funcionais híbridos é expressa como:

$$E_{xc}^{híbrido}[\rho] = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{DFT} + E_c^{DFT} \quad (2.19)$$

onde  $\alpha E_x^{HF}$  é a energia de troca de Hartree-Fock,  $E_x^{DFT}$  e  $E_c^{DFT}$  são as energias de troca e correlação da DFT, e  $\alpha$  é um parâmetro de mistura ajustado empiricamente. Exemplos populares incluem os funcionais B3LYP e PBE0, que são amplamente utilizados em química quântica e física de materiais.

Diferentes funcionais apresentam diferentes relações entre precisão e custo computacional. Funcionais híbridos, embora mais precisos, exigem maior esforço computacional, enquanto aproximações como a LDA e GGA são mais rápidas, mas menos precisas para certos tipos de sistemas. Dessa forma, o funcional de troca e correlação é essencial para garantir a qualidade dos cálculos na DFT, equilibrando rigor teórico e viabilidade prática. Nesta tese optou-se pela utilização do funcional híbrido B3LYP devido à sua grande aplicabilidade e sua boa resposta para o sistema estudado, como discutiremos a diante. O funcional híbrido de três parâmetros B3LYP combina os seguintes componentes:

**B (Becke's Three-Parameter Exchange):** Este é o componente que descreve a troca de elétrons. A troca é um fenômeno quântico em que a função de onda de uma partícula é alterada devido à presença de outras partículas. Becke desenvolveu uma parametrização específica para a troca.

**L (Lee-Yang-Parr Correlation):** Este é o componente de correlação, que aborda as interações eletrônicas além da troca. A correlação refere-se à influência mútua dos elétrons uns sobre os outros, além daquela considerada pela troca.

**P (Perdew 1986 Correlation):** Este é outro componente para a correlação, baseado na parametrização desenvolvida por Perdew em 1986.

## 2.7 As correções de dispersão de Grimme

A correção de dispersão de Grimme D3 (Grimme, 2006) é uma técnica amplamente utilizada para melhorar a precisão dos cálculos de estrutura eletrônica. A correção D3, introduzida por Stefan Grimme, adiciona um termo empírico para melhorar a descrição de interações não ligantes. A correção D3 consiste na adição de um termo de energia de dispersão, à energia total calculada:

$$E_{DFT-D3} = E_{KS} + E_{disp}, \quad (2.20)$$

sendo que a energia de dispersão é dada pela equação:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{A<B} \frac{C_6^{AB}}{R_{AB}^6} f_{dmp}(R_{AB}), \quad (2.21)$$

onde  $R_{AB}$  é a distância entre dois átomos A e B,  $C_6^{AB}$  é o coeficiente de dispersão para a interação entre os átomos A e B,  $s_6$  é um fator de escala ajustável, que depende do funcional de troca e correlação utilizado e  $f_{dmp}(R_{AB})$  é uma função de amortecimento que impede a divergência da expressão para pequenas distâncias.

A função de amortecimento é essencial para evitar que a correção de dispersão superestime interações próximas ao núcleo. A correção D3 também pode incluir um termo dependente da distância R-8, tornando-se mais precisa para sistemas maiores e complexos. A versão D3 é uma evolução da correção D2, com melhorias nos coeficientes e na função de amortecimento, o que proporciona maior precisão. A correção D3 pode ser aplicada em combinação com diferentes funcionais DFT, como B3LYP e PBE, para melhorar a descrição de interações não covalentes. Esse avanço nos motivou a utilizar a referida correção nesta tese, com a implementação de DFT-D3 nos cálculos com o programa ORCA 5.0.

## 2.8 Conjunto de Funções de Base

Funções de base são utilizadas para expandir funções desconhecidas, como orbitais atômicos ou moleculares, sendo amplamente empregadas em métodos *ab initio* (Ammar; Eid; Badran, 2020). Essas funções conhecidas têm uma expansão aproximada, com um número finito de termos, uma vez que seria inviável utilizar uma expansão exata com infinitos termos. Assim, bases menores tendem a fornecer uma representação menos precisa do sistema. No entanto, é essencial considerar o tipo de função de base empregada e sua adequação tanto ao método escolhido quanto ao sistema estudado (Arruda, 2009).

A ampliação do conjunto de base aumenta o custo computacional dos métodos *ab initio*, pois o número de funções de base influencia diretamente o tempo de processamento. Por isso, é fundamental escolher um conjunto que equilibre acurácia e viabilidade computacional, otimizando os recursos disponíveis. Entre as funções de base mais comuns em cálculos de estrutura eletrônica estão as Funções Tipo Slater (STF) e as Funções Tipo Gaussiana (GTF), amplamente discutidas na literatura e utilizadas em diferentes contextos teóricos e práticos.

### 2.8.1 Funções Tipo Slater

Proposta por Slater (1930) (Arruda, 2009), estas foram primeiras funções de base a serem utilizadas devido às suas semelhanças com os orbitais atômicos do átomo de hidrogênio. Elas são dadas por:

$$X_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.22)$$

sendo  $N$  uma constante de normalização,  $Y_{l,m}$  são as funções harmônicas esféricas usuais  $\zeta = \frac{Z-W}{n}$  é uma constante. O termo  $Z-W$  representa a carga nuclear efetiva, com  $W$  sendo uma constante de blindagem. Os expoentes  $\zeta$  são números positivos e determinam as características das funções.

As funções do tipo Slater são apropriadas para o cálculo de propriedades físicas de sistemas atômicos ou moleculares (diatômicos, por exemplo), porém não permitem uma resolução analítica e computacionalmente rápida das integrais de dois elétrons de mais de um centro, ou, ainda, integrais de atração nuclear de três centros (Arruda, 2009).

### 2.8.2 Funções Tipo Gaussiana

A introdução das funções tipo Gaussiana (GTF) por Boys (1950) (Hosseini; Rastgou; Moradi, 2017) simplificou os cálculos computacionais de integrais multicêntricas. Elas podem ser escritas em termos de coordenadas polares como (Ammar; Eid; Badran, 2020).

$$X_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2(n-1)-l}e^{-\zeta r^2} \quad (2.23)$$

ou em termos de coordenadas cartesianas como:

$$X_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (2.24)$$

sendo que a soma de  $l_x$ ,  $l_y$  e  $l_z$ ,  $L = l_x + l_y + l_z$ , determina a simetria orbital, já que quando  $L$  for 0, a Gaussiana Cartesiana é do tipo  $s$ , quando  $L$  for 1, esta é do tipo  $p$ , quando  $L$  for 2, a Gaussiana é do tipo  $d$ , e assim por diante (Jensen, 2017).

Há uma característica entre a forma GTF em coordenadas polares e GTF em coordenadas cartesianas que chama a atenção, pois uma GTF do tipo  $s$  escrita em coordenadas polares tem cinco componentes ( $Y_{2,2}$ ,  $Y_{1,2}$ ,  $Y_{0,2}$ ,  $Y_{2,-1}$ ,  $Y_{2,-2}$ ) contra seis componentes em coordenadas cartesianas ( $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ,  $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$ ), que podem ser transformadas em cinco funções esféricas  $d$ , e uma função adicional  $s$  ( $x^2 + y^2 + z^2$ ). Isto ocorre também com as funções do tipo  $f$ ,  $g$  e demais. Entretanto, é possível utilizar-se de funções Gaussianas Cartesianas do tipo  $d$ ,  $f$ ,

g, e demais, fazendo uma correção que elimina a combinação de funções não desejadas, por exemplo, a função s extra (Arruda, 2009).

A vantagem central de utilizar GTFs é que o produto de duas Gaussianas em centros diferentes é equivalente a uma única função Gaussiana centrada num ponto entre os dois centros; outra vantagem é a rapidez nos cálculos das integrais multicêntricas. Porém, uma desvantagem, é que as GTFs decaem mais rapidamente para pontos afastados do núcleo que as STFs, e, então, deve-se usar mais GTFs do que STFs para obter a mesma acurácia nos cálculos.

### 2.8.3 Funções de polarização e funções difusas

Os conjuntos de base são usados em cálculos quânticos para descrever orbitais atômicos (Arruda, 2009). O conjunto mais simples é a base mínima, onde cada orbital é representado por uma única função. No hidrogênio, utiliza-se apenas uma função s, enquanto para elementos da primeira linha da tabela periódica são necessárias funções s (1s e 2s) e p (2px, 2py e 2pz). Contudo, bases mínimas não são adequadas para cálculos precisos, exigindo o uso de conjuntos mais extensos, como Double Zeta (DZ), Triple Zeta (TZ), Quadruple Zeta (QZ) e Quintuple Zeta (5Z), que aumentam o número de funções por orbital e melhoram a precisão dos cálculos, mas elevam o custo computacional.

A precisão é aprimorada com funções de polarização e difusas (Morgon; Custódio, 2001) As funções de polarização, com maior momento angular, descrevem melhor as distorções nos orbitais durante a formação de ligações químicas. Bases como DZP (Double Zeta com Polarização) incluem essas funções, indicadas por asteriscos em notações como 6-31G\* (polarização para átomos pesados) e 6-31G\*\* (polarização também para hidrogênio). Já as funções difusas, representadas por sinais de “+”, são cruciais para descrever densidades eletrônicas distantes do núcleo, especialmente em ânions. Por exemplo, 6-31+G adiciona funções difusas para átomos pesados, enquanto 6-31++G, incluem para hidrogênio também. Apesar de aumentar a precisão, essas melhorias demandam maior tempo de processamento.

Nos cálculos desenvolvidos nesta tese utilizou-se o conjunto de funções de base 6-31G(d,p) para todos os átomos.

## 2.9 A Correção de Superposição de Funções de Base (BSSE)

A energia de interação ( $\Delta E_{int}(AB)$ ) da estrutura AB formada a partir dos fragmentos independentes A e B, é dada pela seguinte equação:

$$\Delta E_{int}(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - (E_A^A(A) + E_B^B(B)), \quad (2.25)$$

onde  $E_{AB}^{AB}(AB)$  é a energia total da estrutura AB calculada na geometria AB,  $E_A^A(A)$  é a energia total do fragmento A calculada na geometria de A e  $E_B^B(B)$  é a energia total do fragmento B calculada na geometria de B. Contudo,

Quando se calcula a estrutura de um complexo AB, ocorre o Erro de Superposição de Base (*Basis Set Superposition Error* – BSSE). Esse erro decorre do fato de que as funções de base (orbitais) de A ficam disponíveis para B, e vice-versa, tornando os conjuntos de base de A e B no complexo AB mais extensos do que os dos fragmentos isolados. Isso leva a uma estabilização superestimada do complexo.

Para corrigir esse erro, Boys e Bernardi (Boys; Bernardi, 1970) propuseram o método de Correção de Contrapeso (*Counterpoise Correction* – CP), amplamente adotado na literatura especializada literatura (Baei, 2013a; Noei, 2017; Peyghan; Soleymanabadi, 2015; Vahabi; Soleymanabadi, 2016). O método CP considera a energia de cada fragmento complexado com as funções de base do outro fragmento, além da energia dos fragmentos na geometria do complexo. Para isso, utilizam-se “orbitais fantasmas” (*ghost orbitals*), removendo-se núcleos e elétrons dos fragmentos, mas mantendo sua geometria de equilíbrio no complexo. A estabilização artificial de cada fragmento pelas funções de base adicionais do outro pode ser calculada utilizando as seguintes equações:

$$E_{BSSE}(A) = E_A^{AB}(A) - E_A^A(A), \quad (2.26)$$

$$E_{BSSE}(B) = E_B^{AB}(B) - E_B^B(B), \quad (2.27)$$

onde  $E_A^{AB}(A)$  é a energia do fragmento A, utilizando o conjunto de base do complexo AB, e  $E_A^A(A)$  é a energia do fragmento A no seu próprio conjunto de base,  $E_B^{AB}(B)$  é a energia do fragmento B, utilizando o conjunto de base do complexo AB, e  $E_B^B(B)$  é a energia do fragmento B no seu próprio conjunto de base. Assim, como a energia de A e de B com o conjunto de base da estrutura AB deve ser menor que a energia de cada fragmento com seu próprio conjunto de base, temos que o BSSE é estabilizante ( $E_{BSSE}(A) < 0$  e  $E_{BSSE}(B) < 0$ ). Desse modo, quando esse erro é subtraído da energia de interação e tem-se a energia corrigida ( $\Delta E_{int}^{CP}(AB)$ ), na forma:

$$\Delta E_{int}^{CP}(AB) = E_{AB}^{AB} - (E_A^{AB} + E_B^{AB}). \quad (2.28)$$

Todos os cálculos de energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) desenvolvidos neste trabalho, utilizam a correção CP, a qual é desnecessária na utilização de grandes conjuntos de base, a princípio. No entanto, a correção CP tem sido largamente aplicada em trabalhos teóricos e recomendada para melhorar a confiabilidade dos valores de energias de adsorção obtidos (Galano; Alvarez-Idaboy, 2006).

## 2.10 Análise de decomposição de cargas (CDA)

A interpretação da interação entre metais de transição e ligantes em complexos de metais de transição geralmente emprega a teoria do campo ligante, que se baseia na natureza eletrostática dessa interação. No entanto, para uma abordagem mais refinada, foi desenvolvido o modelo de Dewar-Chatt-Duncanson (DDC) (Chatt; Duncanson, 1953). Esse modelo leva em consideração dois fatores principais: as interações  $\sigma$ -doadoras dos ligantes para o metal e a retrodoação  $\pi$  do metal para os ligantes. Aqui, o termo “doação” não implica necessariamente em uma transferência de carga, mas sim em uma reorganização global da carga eletrônica, envolvendo polarização, repulsão de troca e transferência de carga.

Uma metodologia eficaz para correlacionar a função de onda com os conceitos de doação e retrodoação, caracterizando tanto orbitais únicos quanto o complexo como um todo, foi desenvolvida por Dapprich e Frenking (1995). Esse método baseia-se na Combinação Linear dos Orbitais dos Fragmentos (LCFO), onde fragmentos A e B são escolhidos adequadamente para interpretar as interações em uma molécula AB.

A matriz de transformação dos coeficientes do cálculo LCFO, entre os orbitais moleculares do complexo AB e os orbitais moleculares onde não há interação dos fragmentos A e B, fornece diretamente informações sobre as interações entre esses fragmentos em termos de interações orbitais. A interpretação dessas interações usando a matriz completa de transformação é complexa, pois cada orbital molecular de AB é expresso em termos dos orbitais A e B (Dapprich; Frenking, 1995) Essa complexidade aumenta à medida que o número de interações ultrapassa as bases mínimas utilizadas.

A interação pode ser dividida em três contribuições principais:

- ⊗ Mistura entre os orbitais ocupados de A e os orbitais vazios de B, determinando a magnitude da doação de carga de A para B;
- ⊗ Mistura entre os orbitais ocupados de B e os orbitais vazios de A, determinando a magnitude da retrodoação de carga de B para A;
- ⊗ Mistura entre os orbitais ocupados de A e os orbitais ocupados de B, indicando a magnitude da polarização da carga na região da ligação.

Para um sistema de camada fechada, a função de densidade  $\rho(r)$  é definida por:

$$p(r) = \sum_j m_j \varphi_j^* \varphi_j \quad (2.29)$$

onde  $m_i$  é o número de ocupação dos orbitais moleculares canônicos (naturais)  $\varphi_i$ .

Expandindo para um conjunto de bases  $\varphi_\mu$ , temos:

$$p(r) = \sum_i \sum_\mu \sum_\nu m_i c_{\mu i} c_{\nu i} \varphi_\mu \varphi_\nu \quad (2.30)$$

Integrando sobre todo o espaço, chegamos ao número  $n$  de elétrons:

$$n = \sum_i \sum_\mu \sum_\nu m_i c_{\mu i} c_{\nu i} \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle \quad (2.31)$$

A carga eletrônica  $n_i$  de um orbital molecular  $\varphi_i$  é então dada por:

$$n_i = \sum_\mu \sum_\nu m_i c_{\mu i} c_{\nu i} \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle \quad (2.32)$$

Normalmente as funções são orbitais atômicos, no entanto, constrói-se uma base a partir dos fragmentos dos orbitais moleculares derivados da escolha apropriada dos fragmentos A e B, que são tomados de cálculos separados das partes das moléculas cujas interações estão sendo analisadas.

A doação de carga  $d_i$  do fragmento A para o fragmento B pode então ser definida:

$$d_i = \sum_{k \in A}^{ocup,A} \sum_{n \in B}^{virt,B} m_i c_{ki} c_{ni} \langle \varphi_k | \varphi_n \rangle \quad (2.33)$$

O somatório dos  $d_i$  leva à doação de carga global de A para B.

De maneira análoga, a retrodoação  $b_i$  pode ser escrita como:

$$b_i = \sum_{l \in A}^{ocup,B} \sum_{m \in B}^{virt,A} m_i c_{li} c_{mi} \langle \varphi_l | \varphi_m \rangle \quad (2.34)$$

Para uma interação de camada fechada de dois fragmentos é definida por:

$$r_i = \sum_{k \in A}^{ocup,A} \sum_{m \in B}^{ocup,B} m_i c_{ki} c_{mi} \langle \varphi_k | \varphi_m \rangle \quad (2.35)$$

Os termos de doação e retrodoação podem ser interpretados como cargas transferidas entre os fragmentos, enquanto o termo em camada fechada é mais complexo. Calculado a partir da sobreposição de orbitais ocupados dos fragmentos, um valor positivo pode indicar acúmulo de carga na região, enquanto um valor negativo sugere remoção de carga. O somatório dos termos é negativo devido à repulsão entre orbitais preenchidos. Este termo reflete mudanças na polarização repulsiva, indicando a quantidade de carga transferida das regiões de sobreposição para as de não sobreposição, sendo chamado de polarização de carga. Para calcular a função de onda LCFO de AB, utiliza-se a geometria dos fragmentos A e B a partir da estrutura otimizada de AB, mantendo-a fixa. Também, pode-se usar a geometria otimizada dos fragmentos.

A análise de decomposição de cargas segue etapas específicas: calcular os orbitais moleculares do complexo na geometria de equilíbrio, obter os orbitais moleculares dos fragmentos A e B nas coordenadas do complexo, realizar a soma direta dos orbitais moleculares dos fragmentos, calcular os autovalores do complexo na base dos orbitais dos fragmentos e determinar as integrais de sobreposição. Por fim, os termos  $d_i$ ,  $b_i$  e  $r_i$  são calculados a partir das respectivas contribuições dos orbitais.

Para efetuar o cálculo de energia, utilizamos as mesmas transformações usadas na análise de decomposição de cargas (CDA), onde pode ser escrita por:

$$E = \sum_i^{n/2} \sum_\mu \sum_\nu c_{\mu i} c_{\nu i} (\langle \varphi_\mu | F | \varphi_\nu \rangle + \langle \varphi_\mu | H^{core} | \varphi_\nu \rangle) + V_{NN} \quad (2.36)$$

A energia e as cargas calculadas podem ser utilizadas para se definir cargas parciais dos fragmentos A e B:

$$Q_A = q_d - q_b \text{ e } Q_B = q_d - q_b = -Q_A \quad (2.37)$$

A análise de decomposição de cargas foi construída para analisar sistemas químicos que podem ser descritos como complexos doador-receptor (Dapprich; Frenking, 1995). As mudanças eletrônicas e energéticas associadas à formação de um complexo formado por dois fragmentos A e B são decompostas em termos do modelo Dewar-Chat-Duncanson. A análise de energia é facilmente feita dentro da aproximação Hartree-Fock, enquanto, que análise de decomposição de cargas pode também ser feita com métodos correlacionados.

Uma vantagem do método CDA é que ele pode ser usado para funções de onda Hartree-Fock e com correlação, fornecendo importante informação acerca da influência da correlação eletrônica, sobretudo a magnitude relativa das interações doação/retrodoação.

## 2.11 Dicroísmo circular (DC)

O dicroísmo circular (DC) é uma técnica espectroscópica que explora a interação de moléculas quirais com luz circularmente polarizada. Quando a luz passa por uma substância quiral, ocorre uma diferença na absorção de luz direita e esquerda circularmente polarizada. O dicroísmo circular é frequentemente utilizado para estudar a estrutura e a conformação de moléculas quirais, como proteínas e ácidos nucleicos. O fenômeno do DC pode ser identificado por meio de espectros, sendo um dos espectros mais usuais, o espectro de dicroísmo circular eletrônico (DCE), o qual mensura a atividade óptica associada às transições eletrônicas, sendo uma das ferramentas para a detecção de configuração absoluta de moléculas quirais (Del Río; Joseph-Nathan, 2021; Gholami et al., 2021; Zhu; Sun, 2021). Esta é uma técnica comumente aplicada em estudos associados às proteínas (Abubakar et al., 2022; Zhao et al., 2022), embora esteja limitada a presença de grupos cromóforos na estrutura. Contudo, estudos mostram que a limitação do DCE, pode ser contornada pela aplicação de variantes como o dicroísmo circular vibracionais (DCV) (Koenis et al., 2019; Szabó et al., 2022) e Raman opticamente ativo (ROA) (Hudecová et al., 2022; Lacinska et al., 2022) as quais são ao lado do DCE poderosas técnicas para a determinação da configuração de moléculas quirais.

No DCE, a luz circularmente polarizada para a direita (RCP) é absorvida em uma extensão diferente da luz circularmente polarizada para a esquerda (LCP). Em termos de absorvância ( $A$ ), a diferença entre a absorção da LCP e RCP dá origem ao sinal medido no espectro de DCE. O sinal do espectro de dicroísmo circular eletrônico (DCE) pode ser definido pela seguinte equação:

$$A = A_{esquerda} - A_{direita} \quad (2.38)$$

onde  $A$  corresponde a absorvância da molécula,  $A_{esquerda}$  corresponde à absorvância da LCP e  $A_{direita}$  corresponde à absorvância da RCP.

Nas moléculas orgânicas, a constatação de quiralidade, requer a identificação de átomos nas moléculas, denominados átomos assimétricos que na maioria dos casos é o átomo de carbono com quatro grupos substituintes diferentes, ou em casos mais raros, como o dos atropoisômeros da identificação de um eixo de rotação responsável por gerar uma dissimetria na estrutura, e, portanto, gerar respostas em espectros de dicroísmo circular. Nos nanomateriais a dissimetria pode ocorrer por consequência de uma gama de fatores que vão desde a própria nanoestrutura ser quiral, como resultado de sua síntese, à polarização da superfície provocada pela adsorção de ligantes na estrutura que podem imprimir padrões de quiralidade.

Trabalhos recentes (Ma et al., 2017; Visheratina; Kotov, 2020) destaca que a quiralidade envolvendo nanomateriais pode principalmente ocorrer em casos como: a quiralidade sendo resultante da assimetria do próprio nanocomposto, neste caso específico a nanopartícula é intrinsecamente quiral, independente do ligante que possam existir em sua superfície, cujo exemplos típicos são os clusters metálicos ou bimetálicos sem constituintes orgânicos (Knoppe; BüRgi, 2014; Shao et al., 2021; Zhu et al., 2018). Ou a quiralidade resultante de assimetrias da superfície do nanomaterial, caso em que a quiralidade é originada por distorções na superfície da nanoestrutura que podem ser originadas por ligantes de natureza quiral ou átomos metálicos (Shichibu et al., 2021; Tang; Zhao, 2022; Wang et al., 2019).

## 2.12 Extended Tight-Binding (xTB)

É uma metodologia que pertence à classe dos métodos do tipo DFTB (*Density Functional Tight-Binding*), os quais, utilizam-se de uma base pequena para emular o tratamento do KS-DFT (Kohn-Shan *Density Functional Theory*), o que resulta inicialmente em um ganho computacional compreendido entre um cálculo semiempírico e um de mecânica molecular

(Downs; Hall-Wallace, 2003; Meineke et al., 2005), o que permite o estudo eletrônico de estruturas eletrônicas de média e alta complexidade.

O esquema de DFTB, consiste na expansão do funcional de Kohn-Shan em torno de uma densidade eletrônica,  $\rho(r)$ . Entretanto, ao invés de encontrar a densidade eletrônica que minimiza, a densidade de referência,  $\rho^0$ , assume-se que a mesma é perturbada por alguma flutuação da densidade, que designaremos de  $\delta\rho(r)$ , de tal forma que a densidade eletrônica possa ser representada por (Yuan et al., 2019):

$$\rho(r) = \rho(r)^0 + \delta\rho(r) \quad (2.39)$$

Com a definição da equação 2.39, o termo de troca-correlação pode ser expandido em uma série de Taylor truncada até a terceira ordem e a energia total representada por (Yuan et al., 2019):

$$E[\rho^0 + \delta\rho] = E^0[\rho_0] + E^1[\rho_0, \delta\rho] + E^2[\rho_0, (\delta\rho)^2] + E^3[\rho_0, (\delta\rho)^3] \quad (2.40)$$

A forma do Hamiltoniano de metodologias baseada em DFTB modifica-se conforme as expressões e correções para a energia, no entanto, particularizando para o Hamiltoniano GFN1-xTB, a energia, passa a ser descrita por:

$$E = E_{el} + E_{rep} + E_{disp}^{D3} + E_{XB} \quad (2.41)$$

onde  $E_{el}$  é o termo de energia eletrônica,  $E_{rep}$  é o termo da repulsão eletrônica,  $E_{disp}^{D3}$  é a correção para a dispersão conforme o modelo D3BJ proposto por Grimme (2011) e  $E_{XB}$  é o termo para ligações químicas covalentes contendo átomos de halogênio.

A partir de agora, começaremos a descrever cada termo da equação da energia segundo a metodologia xTB de forma mais detalhada, a começar pelo termo que descreve a energia eletrônica. A energia eletrônica na filosofia do xTB é expressa pela seguinte expressão:

$$E_{el} = \sum_i^{occ} n_i \langle \psi_i | H_0 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \sum_{l(A)} \sum_{l(B)} p_l^A p_{l'}^B \gamma_{AB, ll'} + \frac{1}{3} \sum_A \Gamma_A q_A^3 - T_{el} S_{el} \quad (2.42)$$

onde  $\psi_i$  corresponde aos orbitais moleculares de valência (MOS) com ocupação  $n_i$ ,  $H_0$  é o Hamiltoniano de ordem zero e  $T_{el} S_{el}$  é a energia livre eletrônica. As contribuições associadas ao ciclo de autoconsistência de cargas (SCC) são 2º e 3º termos da equação 4.62, onde  $q_A$  é a carga de Mulliken do átomo A e  $\Gamma_A$  é a carga derivada do parâmetro atômico de Hubbard,  $n_A$ .

O somatório no segundo termo sobre as camadas l e l' localizadas nos átomos A e B, para o átomo A, pode ser calculado da seguinte forma:

$$p_l^A = p_l^{A_0} - \sum_v^{N_{AO}} \sum_{\mu \in A, \mu \in l} S_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \quad (2.43)$$

onde  $N_{AO}$  é o número total de orbitais atômicos e  $l$  é a camada de ocupação de referência do átomo livre, as quais são construídas baseadas no princípio da construção, ou princípio de *Aufbau*. Enquanto o termo  $\gamma_{AB, ll'}$  corresponde à interação Coulômbica, generalizada pela

fórmula de Mataga-Nishimoto-Ohno-Klopman (Bhattarai; Newman; Gezelter, 2019), dada a seguir:

$$\gamma_{AB, ll'} = \frac{1}{R_{AB}^{kg} + \eta^{-kg}} \quad (2.44)$$

onde  $R_{AB}$  é a distância interatômica,  $kg$  é um parâmetro global e a média da dureza química entre os dois átomos A e B é dada por:

$$\eta = 2 \left( \frac{1}{(1+k'_A)\eta_A} + \frac{1}{(1+k'_B)\eta_B} \right)^{-1} \quad (2.45)$$

onde os parâmetros  $\eta_A$  e  $\eta_B$  são específicos para os elementos A e B. O primeiro termo da energia eletrônica, que corresponde ao Hamiltoniano de ordem zero é construído através da combinação linear de uma função de base pequena do tipo Slater, mais especificamente, da família STO-mG, de tal forma que a função de onda passa a ser descrita por:

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{NAO} c_{\mu} \phi_{\mu}(\zeta, STO - mG) \quad (2.46)$$

Os outros termos que descrevem a energia para o Hamiltoniano do xTB correspondem à energia de repulsão e à energia de ligações de halogênios ( $E_{XB}$ ), que são descritas na forma correções clássicas, sendo a energia associada à repulsão descrita por:

$$E_{rep} = \sum_{AB} \frac{Z_A^{eff} Z_B^{eff}}{R_{AB}} \exp\left(-(\alpha_A \alpha_B)^{1/2} R_{AB}^{kf}\right) \quad (2.47)$$

onde  $Z_A^{eff} Z_B^{eff}$  são as cargas nucleares efetivas para os átomos A e B.

## 2.13 Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular (DM) emprega métodos de estrutura eletrônica, como Hartree-Fock (HF) e Teoria do Funcional da Densidade (DFT), para investigar cinética de reações, estabilidade, propriedades termodinâmicas e desenvolvimento de moléculas aplicáveis em áreas farmacêuticas e tecnológicas (Borges, 2011; Namba; Da Silva; Da Silva, 2008). Introduzida nos anos 1950, inicialmente baseava-se em modelos de esferas rígidas para simular interações atômicas usando equações clássicas de movimento. A precisão das simulações depende da escolha de potenciais de força adequados, embora as limitações computacionais ainda sejam um desafio devido ao alto custo de recursos.

A Dinâmica Molecular *ab initio* (DMAI) combina a abordagem clássica (DMC) com métodos quânticos para descrever elétrons. Entre os modelos destacados estão a DM de Ehrenfest (1927), Born-Oppenheimer (DMBO) (Born; Heisenberg, 1985; Marx; Hutter, 2000) e Car-Parrinello (DMCP) (Car; Parrinello, 1985). A DMCP, desenvolvida por Car e Parrinello,

elimina a necessidade de minimizar a função de onda a cada passo, melhorando a interação entre elétrons e núcleos. Métodos adiabáticos, como DMBO, são utilizados para reações no estado fundamental, enquanto técnicas como surface-hopping e Ehrenfest adiabático (Ehrenfest, 1927; Li et al., 2005) tratam processos não-adiabáticos.

A Metadinâmica, derivada da DMCP, reduz o tempo computacional ao incorporar variáveis coletivas para guiar seletivamente o progresso reacional. Esse método reconstrói superfícies de energia livre com potenciais externos, permitindo mapear etapas reacionais sem necessidade de controle térmico constante, tornando-se eficiente em análises de reações químicas complexas (Barducci; Bonomi; Parrinello, 2011).

Outro avanço inclui a integração de correções quânticas aos graus de liberdade nucleares por meio da integral de caminho de Feynman. Enquanto na abordagem clássica partículas seguem trajetórias únicas, na mecânica quântica admite-se uma distribuição probabilística de trajetórias (Roepstorff, 2012). Nesse método, baseado na aproximação de Born-Oppenheimer, as posições nucleares são representadas por partículas fictícias chamadas *beads*, conectadas por potenciais harmônicos sob um hamiltoniano efetivo. Isso confere aos átomos um caráter ondulatório mais pronunciado, permitindo observar efeitos quânticos relevantes, como tunelamento e energia do ponto zero (Tuckerman; Martyna, 2000).

As simulações de dinâmica molecular (DM) começam pela determinação da estrutura inicial em equilíbrio, com a dinâmica dos núcleos dependendo dessa geometria. O passo inicial no tempo da dinâmica nuclear é definido aleatoriamente, atribuindo velocidades iniciais aos átomos conforme a distribuição de Maxwell-Boltzmann a uma dada temperatura (Roepstorff, 2012).

$$p(v_{Ix}) = \left( \frac{m_I}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m_I v_{Ix}^2}{2kT}\right) \quad (2.48)$$

onde  $p$  é a probabilidade do átomo  $I$  de massa  $m_I$  ter velocidade  $v_{Ix}$  na direção  $x$  a temperatura  $T$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann. Os requisitos básicos da dinâmica molecular são os cálculos das posições de cada átomo, a partir das forças atuando em cada um deles por período específico. Assim, a trajetória dos átomos é dada por mecânica clássica (lei de Newton):

$$m_I \frac{d^2 R_I}{dt^2} = F_I \quad (2.49)$$

onde  $m_I$  é a massa e  $R_I$  as coordenadas espaciais do  $I$ -ésimo núcleo. As forças  $F$  que atuam em cada átomo  $I$  são, então, obtidas pelo método DFT de acordo com:

$$F_L = -\nabla_I(\Psi|H|\Psi) \quad (2.50)$$

onde o hamiltoniano  $H$  é a soma do hamiltoniano eletrônico  $H_0$  mais o termo  $V(t)$  que contém a interação da radiação eletromagnética com a matéria.

$$H = H_0 + V_t \quad V_t = -E_t \cdot [\sum_I Z_I R_I - \sum_i r_i] \quad (2.51)$$

onde  $Z_I$  é a carga do  $I$ -ésimo núcleo,  $r_i$  as coordenadas do  $i$ -simo elétrons,  $E_t$  é o campo elétrica da radiação eletromagnética, dada por:

$$E_{(t)} = \sqrt{\frac{e}{c\epsilon_0}} \cos(\omega(t - t_0) + \varphi) \quad (2.52)$$

onde,  $c$  e  $\epsilon_0$  são as constantes da velocidade da luz e do elétron no vácuo.  $E$  e  $\omega$  e  $\varphi$  são o vetor polarização, a frequência e a fase da radiação eletromagnética, respectivamente. A forma temporal do campo elétrico é modelada por  $I(t)$  de acordo

$$I_t = I_0 \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{t-t_0}{\tau} \right)^2 \right] \quad (2.53)$$

onde  $I_0$  é a intensidade da radiação eletromagnética,  $\tau$  é a meia largura à meia altura interpretada como sendo a duração do pulso de luz e  $t_0$  é a posição central do pulso.

### 3 OBJETIVO

#### 3.1 Objetivo Geral

Aplicar a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) como método de cálculo quântico para o estudo teórico das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  modificadas com metais transição 3d (MT) para uso como materiais de sensoriamento dos gases tóxicos  $N_2O$  e  $NO$  no ambiente.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- ❖ Elaborar uma revisão sistemática sobre como as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  puras e modificadas com MT atuam na adsorção de gases tóxicos, visando demonstrar as potenciais aplicações desses sistemas como candidatos para uso em detecção;
- ❖ Otimizar as geometrias do  $B_{12}N_{12}$  dopado, decorado e encapsulado com MT via DFT com o software ORCA, utilizando o funcional B3LYP com correção do efeito de dispersão (D3) e o conjunto de funções de base 6-31G(d,p), para investigar suas propriedades eletrônicas (energias, *gap*, densidades de estados e momento de dipolo), geométricas (comprimento de ligação e ângulos de ligação) e ópticas;
- ❖ Calcular as propriedades geométricas e eletrônicas das interações dos gases  $N_2O$  e  $NO$  com as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  modificadas com MT, bem como tempos de recuperação das interações e inferir sobre sua possível aplicação como sensores;
- ❖ Investigar como diferentes modificações com metal (dopado, decorado e encapsulado) afetam a interação entre os gases tóxicos  $NO$ ,  $N_2O$  e a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ , com o funcional B3LYP-D3 e o conjunto de base 6-31G(d,p).

## 4 METODOLOGIA

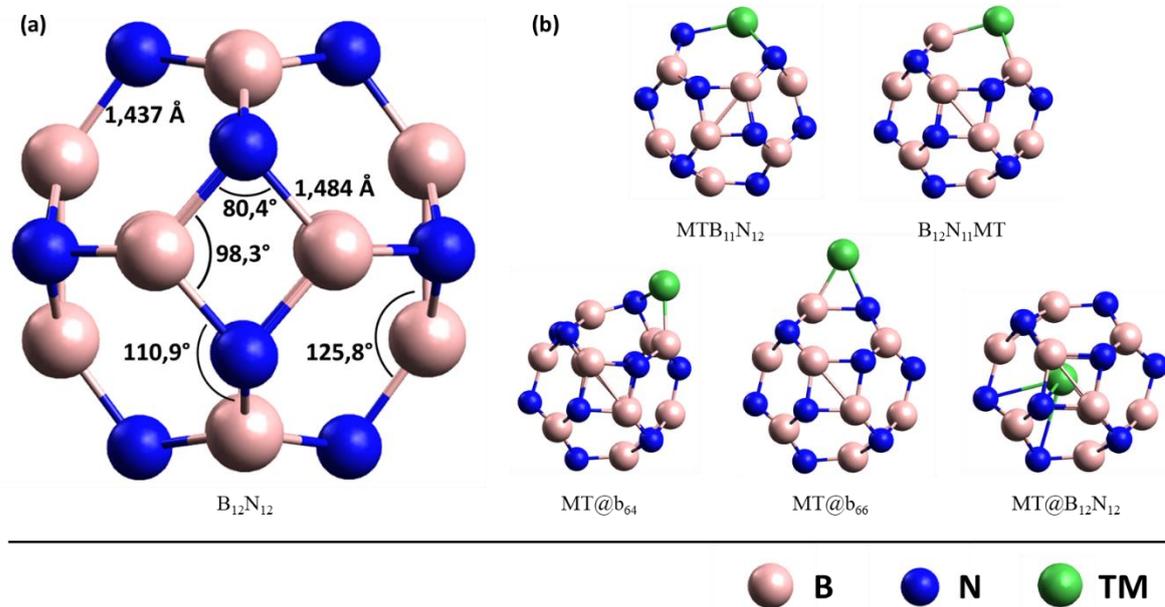
### 4.1 Modelagem e otimização das estruturas

O programa ORCA 5.0 (Neese, 2012, 2018, 2022) foi utilizado em todos os cálculos desenvolvidos neste trabalho. O funcional B3LYP, incluindo a correção de dispersão de London (D3) (Grimme, 2011) e o conjunto de bases 6-31G(d,p) foram usados no nível DFT para relaxar a estrutura do  $B_{12}N_{12}$  isolado e todas as nanogaiolas formadas por sua modificação com os metais de transição da primeira linha (MT = Sc, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn). O D3 é uma versão da dispersão de Grimme que descreve as correlações eletrônicas de longo alcance responsáveis por interações tipo Van der Waals. Além disso, o funcional B3LYP com 20% HF, incluindo correção de dispersão (D3) foi empregado para otimizar as geometrias de todos os sistemas, pois é considerado um funcional ideal para lidar com o  $B_{12}N_{12}$  puro e modificado para aplicações como sensoriamento, armazenamento de energia, catálise e entrega de medicamentos (Benjamin et al., 2023; Celaya et al., 2021; Dhali; Hossain, 2024; Farrokhpour; Jouypazadeh; Sohroforouzani, 2020; Hou et al., 2020; Mamusi; Farmanzadeh, 2022; Shakerzadeh; Mirzavand; Mahdavifar, 2022; Sousa et al., 2023a; Vessally et al., 2017; Yao et al., 2023). A otimização da geometria foi realizada utilizando os critérios de convergência de energia, gradiente RMS, deslocamento RMS, gradiente máximo e deslocamento máximo:  $5 \times 10^{-6}$  Hartree,  $1 \times 10^{-4}$  Hartree/Bohr,  $2 \times 10^{-3}$  Bohr,  $3 \times 10^{-4}$  Hartree/Bohr e  $4 \times 10^{-3}$  Bohr, respectivamente.

O  $B_{12}N_{12}$  foi relaxado com seis anéis tetragonais, oito anéis hexagonais e simetria ( $T_h$ ). Modificá-lo com MT resultou em cinco estruturas otimizadas para cada metal (Sousa et al., 2023):

- ❁ **Dopado** substituindo um átomo de boro por um MT ( $MTB_{11}N_{12}$ );
- ❁ **Dopado** substituindo um átomo de nitrogênio por um MT ( $B_{12}N_{11}MT$ );
- ❁ **Decorado** com a formação de ligações entre o átomo MT e  $B_{12}N_{12}$ , no topo de um anel tetragonal e um anel hexagonal, que corresponde à configuração  $MT@b_{64}$ ;
- ❁ **Decorado** com a formação de ligações entre o átomo MT e  $B_{12}N_{12}$ , no topo de uma ligação entre dois anéis hexagonais, que corresponde à configuração  $MT@b_{66}$ ;
- ❁ **Encapsulado** que envolve encapsular o MT dentro da nanocage ( $MT@B_{12}N_{12}$ ).

**Figura 4.1** - Ilustração da estrutura otimizada da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  com ângulos e comprimentos de ligações calculados (a) e representação dos nanogaiolas dopadas ( $MTB_{11}N_{12}$  e  $B_{12}N_{11}MT$ ), decoradas ( $MT@b_{64}$  e  $MT@b_{66}$ ) e encapsulada ( $MT@B_{12}N_{12}$ ) com os metais de transição da primeira fila (b), (MT = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn).



Fonte: Autoria própria, 2024.

As estruturas foram calculadas como neutras e para avaliar o estado de spin mais estável, cada estrutura foi estudada em diferentes multiplicidades de spin possíveis e apenas aquelas com menor energia foram submetidas a análises posteriores. Após a otimização das geometrias modificadas com metais de transição procedeu-se a adsorção dos gases com o mesmo nível de teoria.

## 4.2 Análise eletrônica e estrutural

O valor do gap de energia ( $E_{gap}$ ) calculado para todas as estruturas investigadas é definido como:

$$E_{gap} = E_L - E_H, \quad (4.1)$$

onde  $E_{gap}$  é o gap de energia,  $E_L$  e  $E_H$  são as energias do LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia) e HOMO (orbital molecular de mais alta energia ocupado com pelo menos um elétron), respectivamente. A sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ) para a interação entre o  $N_2O$  e o  $B_{12}N_{12}$  puro ou MT- $B_{12}N_{12}$  foi calculada como segue:

$$\Delta E_{gap} = \left[ \frac{(E_{gap}(\text{nanogaiola-gás}) - E_{gap}(\text{nanogaiola}))}{E_{gap}(\text{nanogaiola})} \right] * 100\% \quad (4.2)$$

onde  $E_{gap(nanogaiola-gás)}$  é o gap de energia do  $B_{12}N_{12}$ -gás ou MT- $B_{12}N_{12}$ -gás, e  $E_{gap(nanogaiola)}$  é o gap do  $B_{12}N_{12}$  puro ou do nanogaiola modificado MT- $B_{12}N_{12}$ .

A estabilidade das estruturas da nanocage foi investigada usando a energia de coesão ( $E_{coe}$ ), que foi calculada da seguinte forma (HOSSAIN et al., 2021; SHAMIM et al., 2022):

$$E_{coe} = \frac{1}{N}(E_{nanogaiola} - xE_B - yE_N - zE_{MT}), \quad (4.3)$$

onde  $E_{nanogaiola}$  é a energia total da nanocage (pura e modificada com MT);  $E_B$ ,  $E_N$  e  $E_{MT}$  são as energias dos átomos B, N e do metal de transição, respectivamente;  $x$ ,  $y$  e  $z$  são as quantidades de cada átomo (B, N e MT, respectivamente) na estrutura, e  $N$  é o número total de átomos. O único átomo de metal de transição na fase gasosa com alto estado de spin foi considerado para os cálculos de energia de coesão para MTs suportados em nanocage  $B_{12}N_{12}$ .

Descritores quânticos baseados nos valores dos orbitais de fronteira também foram calculados de acordo com as equações mostradas abaixo. O potencial de ionização (PI), afinidade eletrônica (Ae), dureza química ( $\eta$ ), potencial químico ( $\mu$ ), maciez (S) e nível de Fermi ( $E_F$ ) foram calculados em termos das energias de HOMO e LUMO como (Baei et al., 2014; Koopmans, 1933; Pearson, 1986):

$$PI \approx -E_H \quad (4.4)$$

$$Ae \approx -E_L \quad (4.5)$$

$$\eta \approx \frac{1}{2}(E_L - E_H) \quad (4.6)$$

$$\mu \approx \frac{1}{2}(E_L + E_H) \quad (4.7)$$

$$S \approx \frac{1}{2\eta} \quad (4.8)$$

$$E_F \approx E_H + \frac{1}{2}(E_L - E_H) \quad (4.9)$$

Com base nos princípios de dureza máxima ( $\eta$ ) (Pearson, 1993) e eletrofilicidade mínima ( $\omega$ ) (Parr; Szentpály; Liu, 1999), sistemas com maior dureza química e menor eletrofilicidade são mais estáveis. Assim calculamos a eletrofilicidade ( $\omega$ ) proposta por Parr *et al.* (1999), que pode ser calculado em termos de potencial químico e dureza química da seguinte forma:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (5.10)$$

Este conceito foi definido e aplicado em nível DFT no estudo da estabilidade molecular e reatividade de sistemas. É aplicado aqui para comparar as mudanças de reatividade no  $B_{12}N_{12}$  puro, bem como nas nanogaiolas após as interações com MT. Para entender melhor os efeitos da interação entre MT,  $B_{12}N_{12}$  e posteriormente o gás, plotamos os gráficos da densidade total

de estados (TDOS) e da densidade parcial de estados (PDOS), utilizando o software MultiWfn (Lu; Chen, 2012), além das análises topológicas: função de localização de elétrons (ELF) e localizador orbital localizado (LOL), que foram empregadas no capítulo 8 para análise da interação das nanogaiolas com o gás N<sub>2</sub>O.

No capítulo 6, utilizamos o conceito de RMSD (*Root-mean-square-devio* das posições atômicas) para avaliar as mudanças na estrutura da gaiola causadas pela interação com o átomo da MT. O valor RMSD nos fornece informações sobre o desvio quadrático médio das posições dos átomos da nanogaiola após a otimização em comparação com a gaiola isolada e dá uma ideia de quanto o B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> mudou após interagir com o MT. Sendo calculado pela equação:

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1} \delta_i^2}, \quad (6.11)$$

onde  $\delta$  é a distância entre o átomo  $i$  e uma estrutura de referência, ou seja, entre um átomo da estrutura da gaiola antes e depois da modificação com o metal.

### 4.3 Análise de cargas

A transferência eletrônica de carga ( $Q_{CT}$ ) é definida como a diferença de carga entre o MT na nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> e o MT livre, que é calculada da seguinte forma:

$$Q_{CT} = Q_{(nanogaiola-MT)} - Q_{(MT)} \quad (5.12)$$

onde  $Q_{(nanocage-TM)}$  e  $Q_{(TM)}$  representam as cargas do metal adsorvido em B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> e do metal isolado, respectivamente. Além disso, para melhor compreender a dinâmica de transferência de carga entre os MTs e a nanogaiola após interação, o estudo de análise de decomposição de cargas (CDA) foi realizado para as configurações de spin mais estáveis das nanogaiolas formadas (Grimme; Bannwarth; Shushkov, 2017).

Além disso, no Capítulo 7, para melhor compreender a dinâmica de transferência de carga entre os MTs e a nanogaiola após interação, o estudo de análise de decomposição de cargas (CDA) foi realizado para as configurações de spin mais estáveis das nanogaiolas formadas (Grimme; Bannwarth; Shushkov, 2017). O programa Multiwfn (Lu; Chen, 2012) foi utilizado na análise dos resultados de CDA e dos estados excitados (UV-Vis) do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> isolado e após a interação com os metais de transição.

A carga adquirida pelo gás após a adsorção é definida nos capítulos 8 e 9 como a diferença entre a carga do gás isolado adsorvido na nanogaiola, considerando nula a carga do gás isolado:

$$Q_{CT} = Q_{(Gás_{(nanogaiola)})} - Q_{(Gás_{(isolado)})} \quad (4.13)$$

onde  $Q_{(Gás_{(isolado)})}$  e  $Q_{(Gás_{(nanogaiola)})}$  representam as cargas do gás isolado e após adsorção, respectivamente. Apenas no capítulo 8 foi empregada a análise de transferência de carga fracionada ( $\Delta N$ ), para determinar a direção espontânea do fluxo de elétrons, a qual, foi calculada como (Geerlings; De Proft; Langenaeker, 2003):

$$\Delta N \approx (\mu_{nanocage} - \mu_{N_2O}) / (\eta_{nanocage} + \eta_{N_2O}) \quad (4.14)$$

onde  $\mu_{nanocage}$ ,  $\mu_{N_2O}$  e  $\eta_{N_2O}$ ,  $\eta_{nanocage}$  representam o potencial químico e dureza química das espécies aceitadora (nanogaiola) e doadora ( $N_2O$ ), respectivamente.

#### 4.4 Análise da aplicação como material para sensor

Alguns parâmetros foram calculados para investigar o potencial de aplicação das nanogaiolas como material para sensor quimiorresistivo de detecção do gás  $N_2O$  como: a sensibilidade do material ao gás, que está relacionada a condutividade elétrica ( $\sigma$ ), a energia de adsorção do gás na superfície do material ( $E_{ads}$ ), o tempo de recuperação do sensor ( $\tau$ ), seletividade ( $S$ ) e função trabalho ( $\Phi$ ).

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) dos nanogaiolas de  $B_{12}N_{12}$  puro e modificados antes e depois da adsorção de moléculas do gás  $N_2O$  foi calculada com a equação (Li; Li, 1993; Pineda-Reyes et al., 2021; Silva; Varela Júnior, 2022b):

$$\sigma = AT^{3/2} e^{\left(\frac{-E_{gap}}{2k_B T}\right)} \quad (4.15)$$

onde  $A$  (elétron/ $m^3 K^{3/2}$ ) e outros parâmetros foram definidos anteriormente. A energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) foi calculada usando a seguinte equação:

$$E_{ads} = E_{(nanocage-N_2O)} - (E_{(nanocage)} + E_{(N_2O)}) + E_{BSSE} \quad (4.16)$$

onde  $E_{(nanocage-N_2O)}$  é a energia do  $N_2O$  ligado ao  $B_{12}N_{12}$  ou MT- $B_{12}N_{12}$ ,  $E_{(nanocage)}$  é a energia do  $B_{12}N_{12}$  puro ou modificado com MT,  $E_{(N_2O)}$  é a energia da molécula do  $N_2O$ , e  $E_{BSSE}$  é o erro de sobreposição de (BSSE).

Após determinação da nanogaiola que apresentou melhor resultado de sensibilidade e adsorção do gás  $N_2O$ , determinou-se o tempo de recuperação ( $\tau$ ), o qual está relacionado exponencialmente com a  $E_{ads}$  do sistema e pode ser calculado pela equação (Fan et al., 2020; Koettgen et al., 2017; Zhang et al., 2015):

$$\tau = v_0^{-1} e^{-E_{ads}/k_B T} \quad (4.17)$$

onde  $\nu_0$  é a frequências de tentativa ( $1,0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  (infravermelho),  $5,2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  (luz amarela) e  $1,0 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$  (ultravioleta)) (Baei, 2013b; Sousa et al., 2024; Ma et al., 2020) e outros parâmetros foram definidos anteriormente.

Por sua vez, a variação da densidade de corrente elétrica no sensor ( $j$ ) pode ser associada experimentalmente ao valor da função trabalho ( $\Phi$ ) antes e após a interação da nanogaiola com a molécula a ser detectada, de acordo com a equação abaixo (Hossain et al., 2021; Potje-Kamloth, 2008; Silva; Silva; Varela Júnior, 2022):

$$j = AT^2 e^{\left(\frac{-\Phi}{k_B T}\right)} \quad (4.18)$$

onde  $A$  é a constante de Richardson-Dushman (valor teórico  $120.1 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ ) (Smith; Breitwieser, 1970) e outros foram definidos anteriormente. A função trabalho também pode ser determinada em função dos orbitais de fronteira como:

$$\Phi \approx \frac{1}{2}(E_H + (E_L - E_H)) \quad (4.19)$$

Com o objetivo de avaliar também a aplicabilidade do sistema com melhor resultado encontrado e do  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  puro como material para sensor óptico de detecção do gás, o método TD-DFT é empregado para a análise de estados de transição e cálculo do dicróismo circular (DC), g-factor e dos espectros UV-Vis, das estruturas antes e após a adsorção.

#### 4.5 Análise de estabilidade

Um outro fator a ser considerado para a designação de um material potencial para aplicação em sensores elétricos ou ópticos é a estabilidade do mesmo. A análise de energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ) que é calculada segundo a equação:

$$\Delta G_{ads} = G_{(nanocage-gás)} - (G_{(nanocage)} + G_{(gás)}) \quad (4.20)$$

onde,  $G_{(nanocage-gás)}$  é a energia livre após a adsorção do gás,  $G_{(nanocage)}$  é a energia livre do cage isolado e  $G_{(gás)}$  é a energia livre de Gibbs do gás.

A fim de melhor avaliar a estabilidade dos sistemas estudados, antes e após a adsorção do gás, realizou-se uma dinâmica molecular quântica de 1000 ps com intervalo de integração de 2 fs, na qual o cálculo da força utiliza o hamiltoniano GFN-1 implementado no software xTB (Jiang et al., 2025).

#### 4.6 Análise de seletividade

O sistema que apresentou melhor resultado para detecção do gás foi submetido à interação com outros gases considerados interferentes como: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>, para adsorção do N<sub>2</sub>O (capítulo 8) e N<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e NH<sub>3</sub> (ver APÊNDICE K) para adsorção do NO (capítulo 9). Com o intuito de investigar a seletividade do sistema para adsorção do respectivo gás frente aos interferentes. A seletividade foi avaliada calculando-se a resposta do sensor ( $S$ ) e o coeficiente de seletividade ( $\kappa$ ), usando as seguintes equações (Fan et al., 2020a; Ma et al., 2020; Zhang et al., 2015):

$$S = \frac{|R_{gas} - R_{pure}|}{R_{pure}} = \frac{\left| \frac{1}{\sigma_{gas}} - \frac{1}{\sigma_{pure}} \right|}{\frac{1}{\sigma_{pure}}} = \frac{|\sigma_{pure} - \sigma_{gas}|}{\sigma_{gas}} \quad (4.21)$$

$$\kappa_{N_2O-int} = \frac{S_{N_2O}}{S_{int}} \quad (4.22)$$

onde  $\sigma_{gas}$  representa a condutividade do gás adsorvido na superfície da nanogaiola,  $\sigma_{pure}$  é a condutância da nanogaiola isolada, e a resistência ( $R$ ) é inversamente proporcional à condutividade elétrica, que é definida na equação 5.15.

A seletividade para  $\Phi$  foi calculada, para a adsorção do gás N<sub>2</sub>O e dos interferentes, em função da densidade de corrente elétrica no sensor ( $j$ ), segundo a equação 5.23, assim com o coeficiente de seletividade ( $\kappa$ ) para este parâmetro, usando a equação 5.22.

$$S_j = \frac{|j_{pure} - j_{gas}|}{j_{gas}} \quad (4.23)$$

Finalmente, a análise da influência da umidade no sistema foi processada por meio de uma dinâmica molecular quântica de 300 ps, desenvolvida em uma caixa com 91 moléculas de água, a nanogaiola Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> e o gás N<sub>2</sub>O.

## 5 ANÁLISE DFT DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ENERGÉTICAS E ELETRÔNICAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO DE PRIMEIRA FILA DOPADOS, ENCAPSULADOS E DECORADOS EM NANOGAIOLA $B_{12}N_{12}$

### 5.1 Estado de spin

O número de elétrons no orbital 3d dos metais de transição (MT) aumenta ao longo do período na tabela periódica (Sc a Zn) e a disposição preferencial dos elétrons d do metal ao interagir com um substrato sofre influência tanto da configuração do metal quanto da natureza do substrato. Neste estudo, diferentes multiplicidades de spin, com carga nula, para cada metal foram avaliadas para identificar a conformação mais estável do sistema MT- $B_{12}N_{12}$ .

Comparando a energia das nanogaiolas com o mesmo metal em suas diferentes multiplicidades de spin os resultados mostraram que o Ti forma gaiolas mais estáveis (menor energia) no estado de spin singleto, quando dopado ou encapsulado em  $B_{12}N_{12}$  ( $TiB_{11}N_{12}$ ,  $B_{12}N_{11}Ti$  e  $Ti@B_{12}N_{12}$ ), mas, assume o estado tripleto nas estruturas decoradas ( $Ti@b_{64}$  e  $Ti@b_{66}$ ). O V apresenta spin quarteto como o mais estável (menor energia) na maioria das nanogaiolas, exceto na encapsulada ( $V@B_{12}N_{12}$ ), onde o duplete é mais favorável. Para o Cr, a multiplicidade intermediária (tripleto) é a mais estável nas gaiolas dopadas, enquanto o quinteto é preferido nas gaiolas decoradas, e o singleto na encapsulada ( $Cr@B_{12}N_{12}$ ).

Os metais Mn e Fe são mais estáveis em configurações de alto spin (sexteto e quinteto, respectivamente) nas nanogaiolas decoradas ( $MT@b_{64}$  e  $MT@b_{66}$ ) e ao substituir um átomo de boro. Contudo, ao substituir um átomo de nitrogênio, o Mn é mais estável no spin quarteto, enquanto o Fe assume o singleto; no caso encapsulado, o Mn é mais estável como quarteto e o Fe como tripleto. O Co assume spin duplete nas gaiolas dopadas e quarteto nas decoradas ou encapsuladas. Para o Ni, o singleto é mais estável na maioria das configurações, exceto em  $Ni@b_{66}$ , onde o tripleto é favorecido. Não foi possível identificar uma tendência geral para a multiplicidade de spin mais estável em todas as modificações de  $B_{12}N_{12}$  com MT. No entanto, exceto para  $Ni@b_{64}$ , as nanogaiolas decoradas com metais de transição da primeira fila são mais estáveis com alta multiplicidade de spin, enquanto com menores multiplicidades formam nanogaiolas encapsuladas mais estáveis, em concordância com os resultados obtidos no nível B3LYP/6-31G(d,p). (Arshad et al., 2023)

**Tabela 5.1** - Energia relativa (Hartree) das gaiolas e as multiplicidades de spin do metal.

MT	s	MTB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> MT	MT@b <sub>64</sub>	MT@b <sub>66</sub>	MT@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>
Sc	Dupleto	0	0	0	0	0
Ti	Singleto	0	0	0,60	0,65	0
	Tripleto	2,59	0,65	0	0	0,68
V	Dupleto	1,17	0,65	0,65	0,63	0
	Quarteto	0	0	0	0	0,98
Cr	Singleto	0,98	0,95	2,88	3,10	0
	Tripleto	0	0	1,20	11,97	0,33
	Quinteto	2,04	0,82	0	0	0,65
Mn	Dupleto	2,31	1,90	2,15	2,15	0,54
	Quarteto	0,84	0	0,73	0,71	0
	Sexteto	0	0,11	0	0	0,90
Fe	Singleto	0,68	0	1,96	2,50	1,31
	Tripleto	0,33	0,11	0,35	0,54	0
	Quinteto	0	0,82	0	0	0,98
Co	Doubleto	0	0	0,22	0,24	0,05
	Quarteto	0,19	1,52	0	0	0
Ni	Singleto	0	0	0	0,19	0
	Tripleto	0,57	1,41	0,22	0	1,69
Cu	Doubleto	0	0	0	0	0
Zn	Singleto	0	0	0	0	0

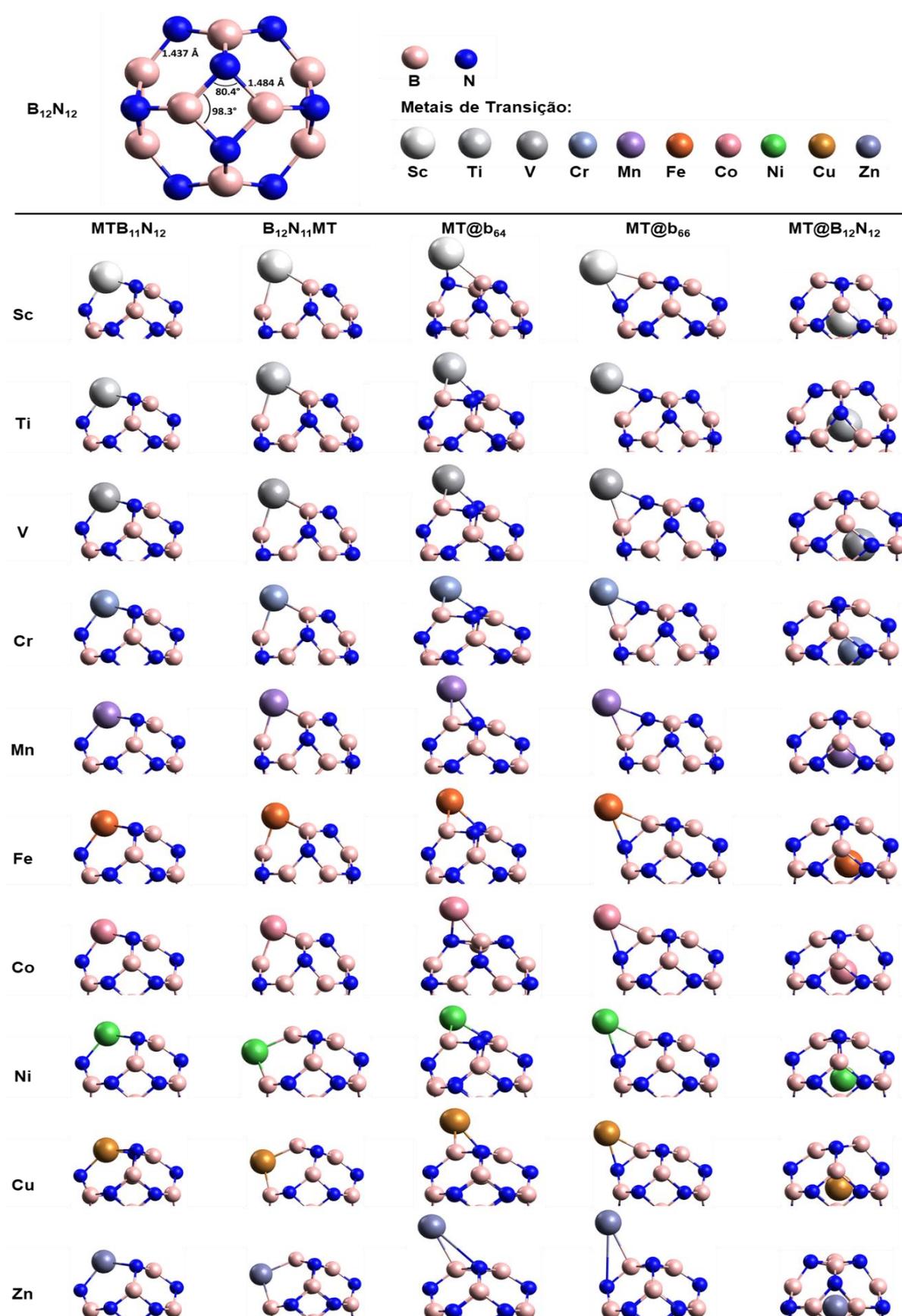
Fonte: Autoria própria, 2024.

## 5.2 Análise Estrutural

A estrutura do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> isolado e as estruturas otimizadas das nanogaiolas formadas com metais de transição são mostradas na Figura 5.1. O comprimento da ligação BN entre dois anéis hexagonais é (b<sub>66</sub> = 1,437 Å) e entre um anel hexagonal e um tetragonal o anel é (b<sub>64</sub> = 1,484 Å), estando de acordo com pesquisas anteriores (Costa et al., 2021; Escobedo-Morales et al., 2019; Larki et al., 2019; Rad; Ayub, 2016b) e os ângulos BNB e NBN calculados de 80,4° e 98,3°, respectivamente (Badran; Eid; Ammar, 2020; Baei; Bagheri; Peyghan, 2013).

Durante o processo de otimização de geometria, a estrutura da nanogaiola Ti@b<sub>66</sub> é reorganizada, movendo o átomo de titânio para a posição b<sub>64</sub>, conforme mostrado nas estruturas inicial (Ti@b<sub>66</sub>) e final (Ti@b<sub>64</sub>), na Figura 5.2a. As estruturas de Zn@b<sub>66</sub> e Zn@b<sub>64</sub> são também reorganizadas, com o metal acomodado na sobre o átomo de B (*Top in boro*: B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>Zn(B)), como mostrado na Figura 5.2b.

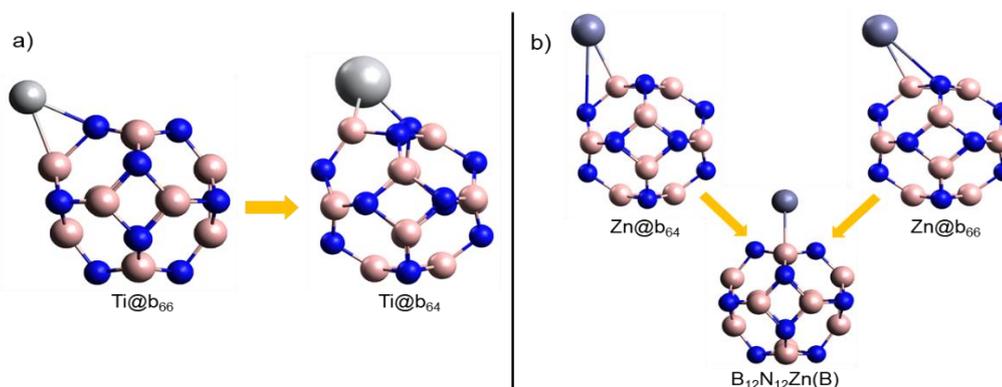
**Figura 5.1** - Estrutura da nanogaiola isolada  $B_{12}N_{12}$  e das formadas com os metais de transição da primeira fileira.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Visto que, as nanogaiolas decoradas com zinco foram as únicas a apresentarem a conformação *Top in Boro* após a otimização, investigamos a energia total (E) e a energia relativa ( $\Delta E$ ) entre as diversas configurações de posicionamento do átomo de Zn nas nanogaiolas, incluindo a configuração  $B_{12}N_{12}Zn(B)$  para entender a mudança no posicionamento do Zn durante o relaxamento da geometria. Com base nos valores de energia dos sistemas apresentados na Tabela 5.2, podemos observar que a configuração menos estável é  $B_{12}N_{11}Zn$  e que as configurações com o metal decorado são as mais estáveis e energeticamente equivalentes, ou seja, as configurações  $Zn@b_{64}$ ,  $Zn@b_{66}$  e  $B_{12}N_{12}Zn(B)$  apresentam diferenças energéticas inferiores a 0,016 kcal, o que justifica as alternâncias de configurações observadas durante a otimização das geometrias. Apesar disso, continuaremos a estudar os sistemas  $Zn@b_{64}$  e  $Zn@b_{66}$ , descartando a configuração  $B_{12}N_{12}Zn(B)$ , uma vez que não é observada para todos os metais estudados. Além disso, tal configuração não foi sequer listada para outros trabalhos, como o de Abbasi, Nemati-Kande e Mohammadi (2018) e de Arshad e colaboradores (2023).

**Figura 5.2** - Rearranjo geométrico das nanogaiolas, na etapa de otimização de  $Ti@b_{66}$  para  $Ti@b_{64}$ , e  $Zn@b_{66}$ ,  $Zn@b_{64}$  e  $Zn@B_{12}N_{12}$  para  $B_{12}N_{12}Zn(B)$ .



Fonte: Autoria própria, 2024.

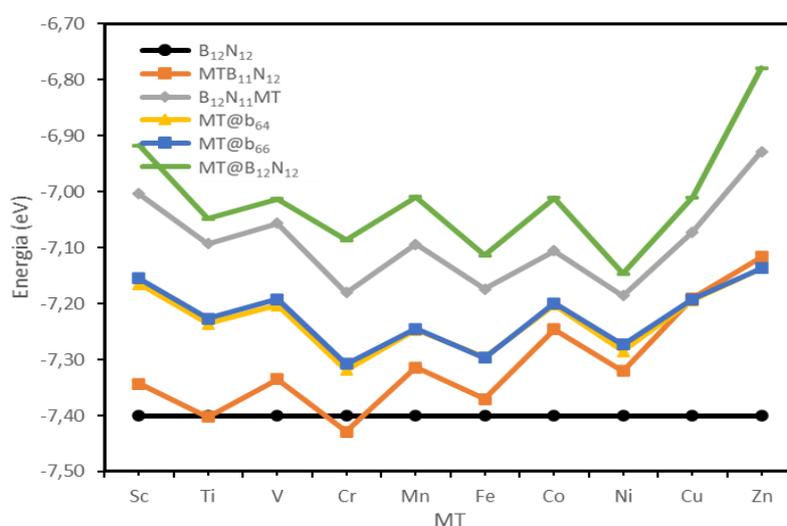
**Tabela 5.2** - Energia total (E) e energia relativa ( $\Delta E$ ) das gaiolas  $B_{12}N_{12}$  modificadas com Zn.

Sistema	E (Hartree)	$\Delta E$ (kcal)
$ZnB_{11}N_{12}$	-2709,634466	15633,4993
$B_{12}N_{11}Zn$	-2679,652262	34447,3321
$Zn@B_{12}N_{12}$	-2734,220598	205,7015
$Zn@b_{64}$	-2734,548409	0,0000
$Zn@b_{66}$	-2734,548383	0,0159
$B_{12}N_{12}Zn(B)$	-2734,548396	0,0081

Fonte: Autoria própria, 2024.

Os resultados dos cálculos apresentados na Figura 5.3 mostram que  $B_{12}N_{12}$  otimizado possui valor de energia de coesão negativo, o que indica que se trata de uma estrutura possível e estável. Para analisar a estabilidade das nanogaiolas puras e modificadas, os valores de  $E_{coe}$  mostraram que o  $B_{12}N_{12}$  é mais estável que a maioria dos sistemas MT ( $E_{coe} = -7,40$  eV), com exceção do  $CrB_{11}N_{12}$ , que apresentou um valor maior ( $E_{coe} = -7,43$  eV), ou seja, mais negativo, comparado à nanogaiola isolada, ver Figura 5.3. Porém, as estruturas MT- $B_{12}N_{12}$  se mostraram possíveis, pois possuem valores negativos de  $E_{coe}$ , e resultados semelhantes foram obtidos pela dopagem de  $B_{12}N_{12}$  com átomos de Mn e Fe (Larki et al., 2019) bem como em metais de transição (MT) de primeira, segunda e terceira filas encapsulados em  $B_{12}N_{12}$  (Zhao; Li; Wang, 2020). De acordo com a configuração de interação entre o MT e a nanogaiola, podemos perceber que os sistemas encapsulados são os mais reativos da série, pois apresentam menores valores de  $E_{coe}$  (menos negativos), seguidos pela configuração  $B_{12}N_{11}MT$ . Os sistemas dopados, nos quais o MT substitui um átomo de boro, são os mais estáveis das configurações estudadas.

**Figura 5.3** -  $E_{coe}$  do  $B_{12}N_{12}$  e das nanogaiolas formadas com metais de transição dopados ( $MTB_{11}N_{12}$  e  $B_{12}N_{11}MT$ ), decoradas ( $MT@b_{66}$  e  $MT@b_{64}$ ) e encapsuladas ( $MT@B_{12}N_{12}$ ).



Fonte: Autoria própria, 2024.

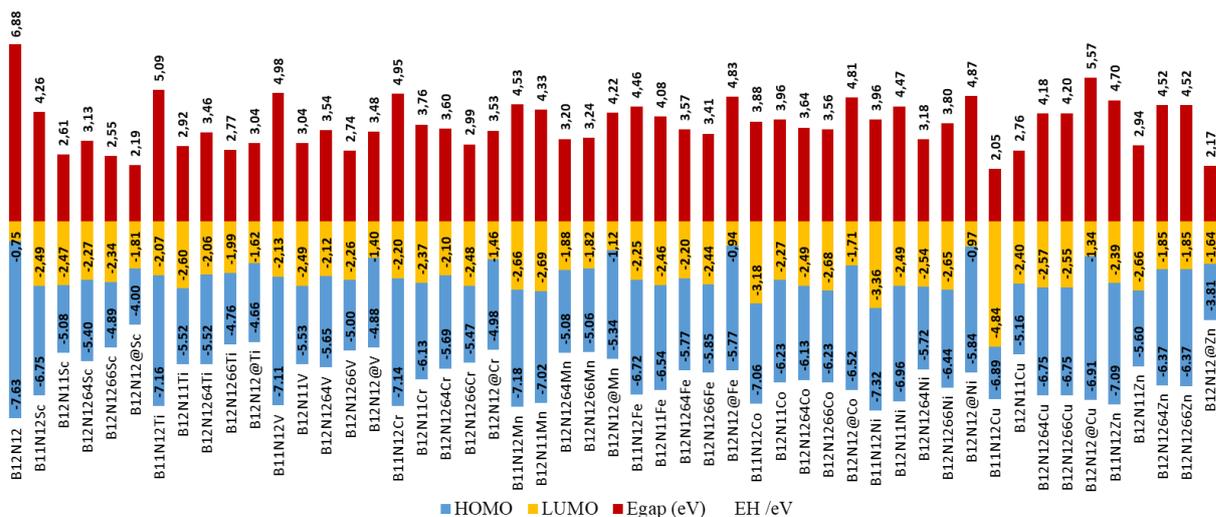
A diferença de estabilidade observada para sistemas dopados pode estar associada a fatores como: o raio atômico dos átomos N, B e MT, a diferença de eletronegatividade e os parâmetros eletrônicos da gaiola. Dado que o raio atômico de B é maior que o raio de N (Ghosh; Biswas, 2002) o MT fica melhor acomodado na nanogaiola ao substituir um átomo B (configuração  $MTB_{11}N_{12}$ ) do que ao substituir um N ( $B_{12}N_{11}MT$ ), gerando nanogaiolas com menor deformação (ver Figura 5.1) e conseqüentemente mais estáveis (menor energia de coesão). Outro fator que pode ser considerado para justificar a variação na estabilidade dos

sistemas dopados é a diferença na eletronegatividade entre B e N (Ghosh; Biswas, 2002) Quando o MT substitui um átomo de N que é mais eletronegativo, aumenta a deslocalização de carga da nanogaiola, deformando a geometria e aumentando o momento dipolar. Como resultado, a nanogaiola tem um ganho de reatividade, esse ganho é corroborado pelos valores do gap HOMO-LUMO, que serão discutidos posteriormente, conforme mostrado na Figura 5.4, onde se observa que o  $E_{\text{gap}}$  dos sistemas  $B_{12}N_{11}MT$  é menor que o gap do  $MTB_{11}N_{12}$ . Finalmente, a estabilidade de sistemas dopados e outros sistemas é investigada em profundidade através de uma análise de dinâmica molecular quântica apresentada adiante.

Dentre as configurações com o metal decorado, a configuração  $MT@b_{64}$  apresentou maior energia de coesão (mais negativa) e foi, portanto, mais estável que a configuração  $MT@b_{66}$ . Esta característica também foi observada por Arshad (2023). As nanogaiolas formadas com Zn possuem a menor energia de coesão entre todas as outras em qualquer uma das configurações de interação, o que indica que um átomo de Zn adsorve muito fracamente na nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  em qualquer configuração. Resultado semelhante foi relatado por Abbasi, Nemati-Kande e Mohammadi (2018), que estudou  $B_{12}N_{12}$  decorado com metais de transição 3d, indicando também que a interação Zn/gaiola é do tipo fisissorção.  $Zn@B_{12}N_{12}$  foi o sistema com menor valor ( $E_{\text{coe}} = -6,78$  eV) entre todas as nanogaiolas estudadas.

Com relação à análise energética dos orbitais de fronteira, observamos que após a interação entre  $B_{12}N_{12}$  e MT, ocorre uma desestabilização do orbital ocupado de maior energia (HOMO) dos sistemas modificados em relação ao  $B_{12}N_{12}$  isolado (de -7,32 a -3,81 eV), conforme mostrado nos dados de energia HOMO ( $E_H$ ) listados na Figura 5.4. Os sistemas dopados  $MTB_{11}N_{12}$  sofrem menos desestabilização HOMO (de -7,32 a -5,16 eV), ou seja, o aumento na energia do HOMO é menos pronunciado.  $NiB_{11}N_{12}$  é o sistema modificado com menor energia nesta configuração. Os sistemas encapsulados com os metais Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni e Zn sofreram maior desestabilização do HOMO, sendo o  $Zn@B_{12}N_{12}$  o sistema com maior energia do HOMO (-3,81 eV). Por outro lado, a modificação da gaiola provoca a estabilização da energia do LUMO ( $E_L$ ) dos sistemas formados (ver valores de energia  $E_L$  na Figura 5.4), em que a maior redução de energia é observada para  $CuB_{11}N_{12}$  ( $E_L = -4,84$  eV) e a menor redução para  $Ni@B_{12}N_{12}$  ( $E_L = -0,94$  eV). A análise da série mostra que as nanogaiolas encapsuladas sofrem menor redução na energia do LUMO, ou seja, menor estabilização. Essas características estão de acordo com os resultados da análise de densidade de estados (DOS) apresentada posteriormente na Figura 5.6.

Figura 5.4 – Valores calculados da energia do HOMO ( $E_H$ ), LUMO ( $E_L$ ) e gap de energia ( $E_{gap}$ ).

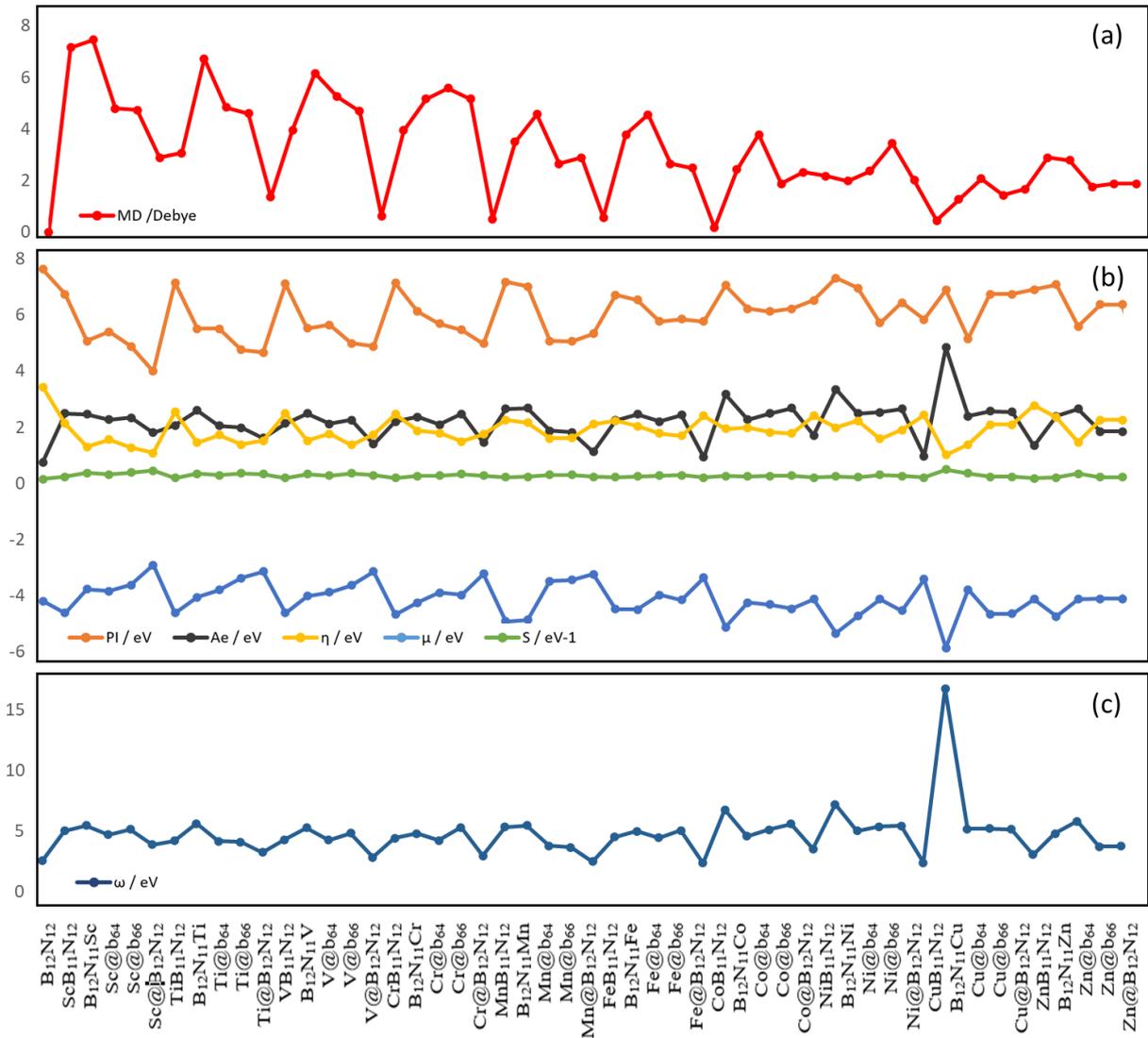


De acordo com os resultados obtidos, o  $B_{12}N_{12}$  possui um  $E_{gap}$  de 6,88 eV, o que está de acordo com a literatura (Badran, Eid e Ammar, 2020; Rezaei-Sameti e Zamanian, 2021; Shakerzadeh, Khodayar e Noorizadeh, 2016a; Silva, Silva e Varela Júnior, 2022). Também encontramos uma diminuição significativa no  $E_{gap}$  de  $B_{12}N_{12}$  após a modificação com MT, variando entre 2,05 e 5,57 eV. A redução no valor do  $E_{gap}$  está de acordo com os resultados obtidos por Larki et al. (2019) para a dopagem do  $B_{12}N_{12}$  com Al, Ga e Sc, Hussain et al. (2020) para a modificação do  $B_{12}N_{12}$  com átomo de cobre decorado, e Janjua (2021b) que estuda o encapsulamento de átomos de MT (Fe-Zn) no  $B_{12}N_{12}$ . Entre os 50 sistemas modificados por MT estudados, a redução no  $E_{gap}$  do  $CuB_{11}N_{12}$  dopada com cobre é a mais pronunciada ( $\Delta E_{gap} = 4,83$  eV) em comparação com o valor do  $E_{gap}$  do  $B_{12}N_{12}$  puro. O mesmo sistema foi apresentado por Silva e Varela Júnior (2022b) como o mais eficiente para detecção de monóxido de carbono. Por outro lado, a menor variação no  $E_{gap}$  é observada para o sistema encapsulado  $Cu@B_{12}N_{12}$  ( $\Delta E_{gap} = 1,31$  eV), o que foi apontado em outro trabalho, com grande sensibilidade para detecção do gás tóxico monóxido de nitrogênio (Sousa et al., 2023). Em outras palavras, os resultados indicam que a interação da nanogaiola com o ligante não depende apenas da configuração de modificação, mas também do MT e da natureza do ligante.

A estrutura relaxada de  $B_{12}N_{12}$  possui momento de dipolo igual a zero (Figura 5.5), conforme mostrado em outros estudos teóricos (Nejati et al., 2017; Oku et al., 2001; Rad; Ayub, 2016c; Silva et al., 2021; Silva; Silva; Varela Júnior, 2022; Soltani et al., 2014). Os valores do momento dipolo das nanogaiolas formadas pela funcionalização da gaiola com MT aumentam significativamente, indicando uma maior separação de cargas na nanogaiola formada, causada pela presença do metal. Observamos que os sistemas formados com o metal posicionado dentro do  $B_{12}N_{12}$  (encapsulada), em geral, apresentam valores de dipolo menores em comparação às

demais formas de modificação, exceto para os sistemas com Cu, único metal com o qual o encapsulado possui um valor de dipolo mais alto que as outras configurações. Em relação ao  $B_{12}N_{12}$  isolado, a menor variação no momento dipolo foi observada para  $Fe@B_{12}N_{12}$  ( $\overline{DM} = 0,16$  Debye) e a maior variação para  $ScB_{11}N_{12}$  ( $\overline{DM} = 7,46$  Debye).

**Figura 5.5** – Momento de dipolo ( $\overline{MD}$ ) (a), potencial de ionização (PI), afinidade eletrônica (Ae), dureza química ( $\eta$ ), potencial químico ( $\mu$ ), maciez (S) (b) e eletrofilicidade ( $\omega$ ) (c).



Fonte: Autoria própria, 2024.

O potencial de ionização está diretamente relacionado à energia do orbital HOMO (Koopmans, 1933). Portanto, com base na Equação 5.3, podemos observar que desestabilizar o HOMO reduz o potencial de ionização e reduzir sua energia aumenta do potencial de ionização do sistema, dificultando assim a remoção de um elétron do orbital ocupado com maior energia.

Os dados da Figura 5.5 mostram que o maior valor de potencial de ionização observado é para o  $\text{NiB}_{11}\text{N}_{12}$  ( $\text{PI} = 7,32 \text{ eV}$ ), enquanto o menor valor é para o  $\text{Zn@B}_{12}\text{N}_{12}$  ( $\text{PI} = 3,81 \text{ eV}$ ). Com relação ao tipo de modificação, observamos que as nanogaiolas dopadas apresentaram os maiores valores de PI, enquanto as encapsuladas tiveram os menores. A exceção são as nanogaiolas de cobre, nas quais o sistema encapsulado possui potencial de ionização superior às demais configurações. Comportamento semelhante é observado para afinidade eletrônica ( $A_e$ ), sendo os maiores valores pertencentes às dopadas e os menores às encapsuladas. Os resultados mostram também que o sistema com maior afinidade eletrônica de todas as séries estudadas é  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$  ( $A_e = 4,84 \text{ eV}$ ) e o de menor é  $\text{Fe@B}_{12}\text{N}_{12}$  ( $A_e = 0,94 \text{ eV}$ ). É importante ressaltar que a interação do  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  com o MT gerou nanogaiolas com maior afinidade por elétrons, o que se deve à estabilização do LUMO após modificação (redução do valor energético do LUMO) em relação ao  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  isolado.

Para melhor compreender a estabilidade dos sistemas estudados, foram calculadas a dureza química ( $\eta$ ) (PARR; PEARSON, 1983), o potencial químico ( $\mu$ ) (De Proft; Liu; Parr, 1997), a maciez ( $S$ ) e a eletrofilicidade ( $\omega$ ) para  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  e para as nanogaiolas modificadas com MT, conforme apresentado em trabalhos disponíveis na literatura (Abbasi; Nemati-Kande; Mohammadi, 2018; janjua, 2021b; Souri, 2023). Os resultados mostram que todas as nanogaiolas modificadas apresentam dureza inferior ao  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ , indicando que é mais estável na forma pura do que a modificada com MT. Destacam-se as nanogaiolas modificadas com Cu,  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$  e  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$  apresentaram maior e menor redução na dureza química em relação à gaiola isolada,  $2,42 \text{ eV}$  e  $0,66 \text{ eV}$ , respectivamente. Quanto ao potencial químico, todas as nanogaiolas em que o MT substitui um átomo B sofreram uma diminuição de potencial (de  $-4,48$  para  $-5,86 \text{ eV}$ ), enquanto todas as nanogaiolas com o metal encapsulado sofreram um aumento de potencial em relação ao  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ . Para as demais formas de modificação, valores de potencial mais elevados são observados nas nanogaiolas no início da série, diminuindo à medida que o número atômico na série de transição aumenta. O menor valor potencial também foi observado para  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$  ( $\mu = -5,86 \text{ eV}$ ) e o maior valor foi para a de Zn encapsulada ( $\mu = -2,72 \text{ eV}$ ), enquanto o potencial calculado de  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  foi ( $\mu = -4,19 \text{ eV}$ ).

Os valores de maciez ( $S$ ) são apresentados na Figura 5.5a. Estes também podem estar associados à estabilidade termodinâmica dos sistemas, conforme encontrado em trabalhos publicados na literatura (Sarkar; Kundu, 2018; Veved; Ejuh; Djongyang, 2021). A relação entre maciez química e estabilidade depende da natureza das ligações do sistema, da eletronegatividade dos átomos e da estrutura da nanogaiola. A maciez calculada de  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  é  $S = 0,15 \text{ eV}$  e aumenta visivelmente após a modificação da MT. Para cada metal, e suas

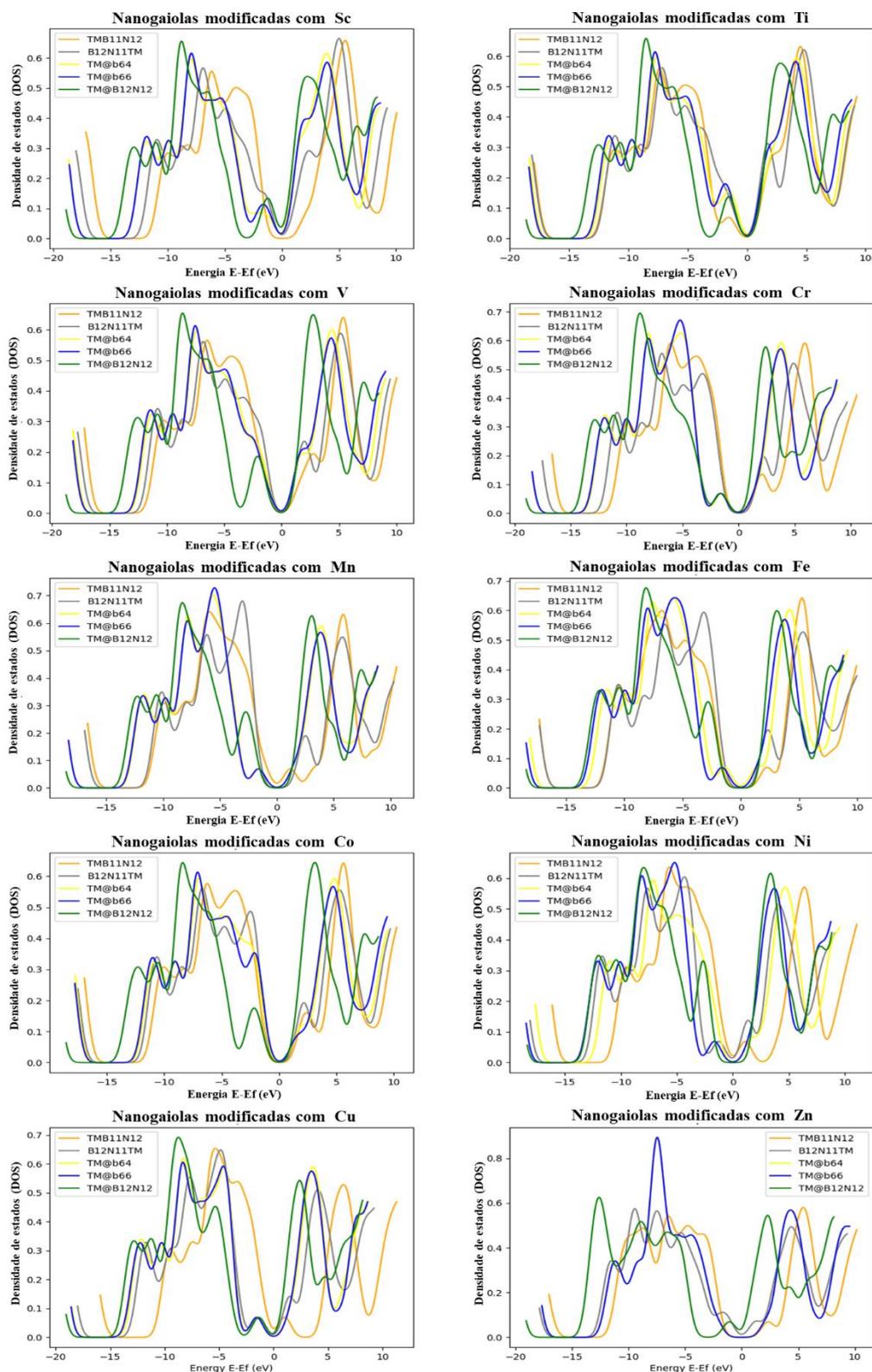
configurações de interação com  $B_{12}N_{12}$ , observamos que, em geral, os sistemas decorados apresentam maiores valores de maciez química, com exceção das nanogaiolas decoradas com Cu e Zn. A nanogaiola  $Cu@B_{12}N_{12}$  apresenta o menor valor de maciez da série modificada ( $S = 0,18$  eV), enquanto  $CuB_{11}N_{12}$  registra o maior valor ( $S = 0,49$  eV). Estes dados sugerem que  $B_{12}N_{12}$  com Cu dopado em vez de átomo de B é o mais reativo, enquanto  $B_{12}N_{12}$  com Cu encapsulado apresenta a maior estabilidade da série. Estes resultados confirmam que a simples mudança da posição da MT na nanogaiola (geometria) influencia significativamente a sua maciez e estabilidade. Observamos que em sistemas com MT encapsulado a maciez diminui com o aumento do número atômico do MT, isso pode estar relacionado à redução da diferença de eletronegatividade entre os átomos, o que influencia na polarização da nuvem eletrônica e, conseqüentemente, a maciez e estabilidade. Por outro lado, nos sistemas  $MTB_{11}N_{12}$ , o aumento da eletronegatividade da MT aumenta a maciez do sistema e reduz a sua estabilidade.

Após interação com as nanogaiolas modificadas apresentaram maiores valores de eletrofilicidade em comparação à pura com exceção das encapsuladas de Mn, Fe e Ni de forma que a maior variação observada foi para  $CuB_{11}N_{12}$  (14,22 eV) e o menor para  $Fe@B_{12}N_{12}$  (-0,22 eV). Pearson (1993) e Parr, Szentpály e Liu (1999) relataram que sistemas com menor dureza ( $\eta$ ) e maior eletrofilicidade ( $\omega$ ) são mais reativos. Portanto, quase todas as nanogaiolas modificadas com os MT são mais reativas que o  $B_{12}N_{12}$  puro, sendo o  $CuB_{11}N_{12}$  o mais reativo da série (ver Figura 5.5c). Essa alta reatividade é justificada pela sua baixa dureza ( $\eta = 1,02$  eV) e potencial químico alto (mais negativo) ( $\mu = -5,86$  eV).

### 5.3 Densidade de estados (DOS)

Para analisar a sensibilidade do  $B_{12}N_{12}$  à adsorção de MT, as propriedades eletrônicas das nanogaiolas formadas são analisadas usando o espectro de densidade total de estados (TDOS). Os TDOS das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  isoladas e das  $MT-B_{12}N_{12}$  mais estáveis são mostrados na Figura 5.6. Cada gráfico apresenta os espectros de adsorção de um metal em  $B_{12}N_{12}$  nas cinco configurações propostas: dopada ( $MTB_{11}N_{12}$  e  $B_{12}N_{11}MT$ ), decorados ( $MT@b_{66}$  e  $MT@b_{64}$ ) e encapsulados ( $MT@B_{12}N_{12}$ ). Os espectros são normalizados pelos valores do nível de Fermi dos sistemas ( $E_F$ ). Os valores de energia dos orbitais HOMO e LUMO do  $B_{12}N_{12}$  isolado estão indicados nos gráficos por linhas tracejadas para comparação, normalizados pelo seu Nível de Fermi da gaiola ( $E_F = -4,19$  eV).

**Figura 5.6** - Densidade de estado total (TDOS) das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  formadas com MT (MTB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>MT, MT@b<sub>66</sub>, MT@b<sub>64</sub> e MT@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>).



Nos gráficos TDOS das nanogaiolas modificadas de Cu e Zn, podemos observar uma maior redução na energia LUMO da nanogaiola CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> e um aumento na energia HOMO da

de  $\text{Zn@B}_{12}\text{N}_{12}$ , bem como uma redução considerável na lacuna desses sistemas. Também é visível a redução no  $E_{\text{gap}}$  de todos os outros sistemas com os orbitais de fronteira compactando-se entre as linhas tracejadas que marcam os valores de energia HOMO e LUMO de  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ . Essas características reforçam o fato de que as nanogaiolas modificadas por MT são mais reativas do que a isolada, como demonstrado por outros descritores, como energia de coesão ( $E_{\text{coe}}$ ), dureza ( $\eta$ ) e eletrofilicidade ( $\omega$ ). É possível observar alterações significativas nas características DOS das estruturas após a adsorção do metal nos diferentes locais da gaiola. Os gráficos dos sistemas modificados com metal mostram picos em diferentes bandas do  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  puro e uma diminuição no  $E_{\text{gap}}$  desses sistemas em comparação com a isolada. A análise DOS também mostrou que uma pequena nanogaiola como  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  é sensível à modificação com diferentes metais de transição em diferentes configurações (decorada, dopada e encapsulada).

A densidade parcial de estados (PDOS) também foi calculada, considerando a nanogaiola e o MT como fragmentos 1 e 2, respectivamente. Assim, é possível perceber a contribuição da nanogaiola e do metal para a formação do HOMO e LUMO dos sistemas modificados. Os gráficos PDOS de todas as estruturas estudadas são mostrados nas Figuras dos APÊNDICES B a F, agrupados por configuração de adsorção de MT na gaiola. Ao analisar os resultados calculados do PDOS, percebe-se que para os sistemas  $\text{MTB}_{11}\text{N}_{12}$ , apenas os metais Mn e Zn contribuem mais que a gaiola para a formação do HOMO da nanogaiola, enquanto nos sistemas  $\text{B}_{12}\text{N}_{11}\text{MT}$ , os metais de transição Ti, V, Cr e Co contribuem mais que a gaiola para a formação do LUMO. Nos sistemas encapsulados, os metais contribuem mais para a formação do LUMO, com exceção de Sc, Ti e Co. Nos sistemas decorados ( $\text{MT@b}_{66}$  e  $\text{MT@b}_{64}$ ), apenas o Zn contribui menos para a formação de o orbital HOMO do que a gaiola.

Quando modificado com MT, o  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  sofre uma mudança na energia de seus orbitais de fronteira, como discutimos anteriormente. Essa mudança se deve à contribuição do metal para a formação dos orbitais HOMO e LUMO do sistema metal/gaiola formado. O fato é que se a contribuição do metal for maior que a contribuição da gaiola para a formação do LUMO, o metal se comporta como um receptor de densidade eletrônica (doação) quando uma molécula é adsorvida. Por outro lado, se o metal contribuir mais para a formação do HOMO da nanogaiola, há uma tendência de ocorrer um efeito de retrodoação mais pronunciado, com transferência de densidade eletrônica da nanogaiola para a molécula adsorvida. O efeito retrodoação nos sistemas aqui apresentados será investigado mais detalhadamente por meio da Análise de Decomposição de Carga (CDA). A ocorrência de retrodoação tende a reduzir a distância de ligação entre a nanogaiola e a molécula adsorvida e aumenta a energia de interação do sistema. Portanto, a maior contribuição do MT para a formação de HOMO no sistema

metal/gaiola sugere que durante a interação de uma molécula com a nanogaiola, além da doação de carga, deve ser observada a ocorrência de retrodoação e, conseqüentemente, maior interação entre a molécula e a nanogaiola (Vessally et al., 2018).

A contribuição do MT para a formação dos orbitais de fronteira dos sistemas  $B_{12}N_{12}$  modificados pode ser investigada analisando os espectros PDOS (APÊNDICES B a F), que mostra a contribuição da gaiola e do MT para a formação do HOMO e do LUMO. A análise aqui apresentada fornece base para futuros trabalhos sobre a interação entre  $B_{12}N_{12}$  modificado com MT para o estudo de sensores, transportadores de fármacos, etc. Com base nos dados de PDOS, a tabela no APÊNDICE G mostra o fragmento (gaiola ou MT) que mais contribui para a formação dos orbitais de fronteira de cada nanogaiola. Pode-se observar que para os sistemas  $MTB_{11}N_{12}$ , o metal Mn é o que contribui mais para a formação do HOMO. Para sistemas com MT dopado em Nitrogênio, o Cr é o metal que mais contribui para a formação de HOMO. Nos sistemas decorados  $MT@b_{66}$ , o Ti contribui mais para a formação do HOMO. O Ni é o metal com maior contribuição para a formação de HOMO nos sistemas  $MT@b_{64}$  e  $MT@B_{12}N_{12}$ .

Quanto à maior contribuição do MT para a formação de LUMO nos sistemas metal/gaiola, isso é observado para os metais Sc, V, Mn, Co e Zn nos sistemas  $MTB_{11}N_{12}$ ; Sc, Ti, V, Cr, Mn e Zn nos sistemas  $B_{12}N_{11}MT$ ; para todos os metais exceto Cu e Zn nos sistemas  $MT@b_{64}$  e para metais de Sc a Mn nos sistemas decorados  $MT@b_{66}$ . Nenhuma contribuição maior da MT para a formação de LUMO foi observada em nenhum dos sistemas encapsulados.

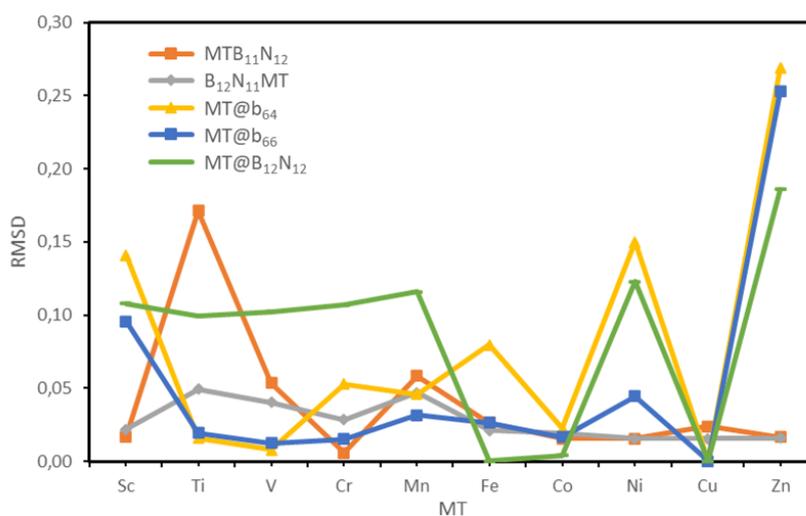
#### 5.4 Estudo de Deformação das Nanogaiolas Modificadas

O  $B_{12}N_{12}$  apresenta-se como uma gaiola simétrica e com momento de dipolo zero. Porém, após modificação com MT, essa tende a sofrer deformações em sua geometria. Dependendo do tipo de deformação, pode-se elevar ou reduzir a estabilidade da estrutura, assim como pode dificultar ou facilitar o acesso a seus sítios ativos em interações futuras. Portanto, utilizamos o RMSD para avaliar o grau de deformação sofrido após a adsorção do metal.

Os resultados do cálculo do RMSD mostram que existe uma correlação direta entre a deformação da gaiola e o raio do MT. As que sofreram modificações com metais de menor número atômico geralmente apresentam valores de RMSD mais elevados. Além disso, as com MT encapsulado sofreram maior deformação que os demais sistemas. Os sistemas com Zn decorado sofreram grande deformação geométrica durante o processo de relaxação, conforme discutido na seção 5.3.2 Análise Estrutural, na qual mostramos a mudança no posicionamento do metal durante a etapa de otimização. Um alto valor de RMSD foi obtido para o sistema

Ni@b<sub>64</sub>, que está relacionado à forte deformação do anel tetragonal adjacente ao metal observado na nanogaiola seguida da aproximação do metal à ligação b<sub>64</sub> da gaiola aumentando seu comprimento para 2,320 Å. Nas gaiolas dopadas em N, observa-se um valor RMSD inferior em comparação com a configuração dopada em B. Isso pode ser atribuído à projeção do metal para fora da nanogaiola, o que causa menor deformação na geometria.

**Figura 5.7** - RMSD de nanogaiolas B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> modificadas com MT.



## 5.5 Análise Populacional

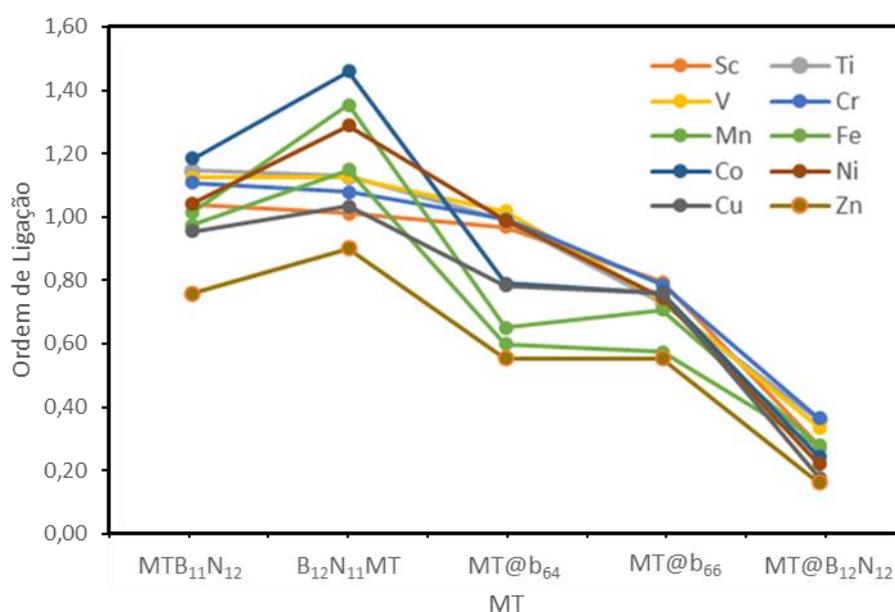
A Análise Populacional revelou a ordem de ligação de Mayer (OL) entre MT e os átomos vizinhos (MT–B e MT–N) em nanogaiolas dopadas. A Tabela 5.3 apresenta os valores de OL e as distâncias de ligação (d) entre o metal e os três átomos mais próximos (N e B). As encapsuladas exibiram as menores OLs, com valores variando de 0,240 (Zn) a 0,708, devido ao maior diâmetro da gaiola (~4,8 Å) e distâncias médias MT–gaiola de ~2,4 Å. As nanogaiolas decoradas apresentaram OL intermediárias, enquanto as dopadas tiveram as maiores OLs, com destaque para a ligação B–Co em B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Co (1,347). A ordem de ligação depende da configuração de adsorção, decrescendo na sequência: MTB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> > B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>MT > MT@b<sub>64</sub> > MT@b<sub>66</sub> > MT@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> para Sc a Cr. Para Mn a Zn, a configuração B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>MT supera o MTB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>. A Figura 5.8 ilustra a ordem média de ligação nas cinco configurações analisadas.

**Tabela 5.3** - Valores de ordem de ligação (OL) e comprimento de ligação (d) entre MT e átomos adjacentes de B e N calculados para os sistemas formados pela modificação de B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> com MT.

Sistemas	Sc		Ti	V		Cr	Mn								
	OL	d(Å)		OL	d(Å)		OL	d(Å)							
MTB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	N	0,93	2,00	N	0,99	1,91	N	0,97	1,90						
	N	0,93	2,00	N	0,98	1,92	N	0,97	1,90						
	N	0,94	1,98	N	0,98	1,92	N	1,03	1,86						
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> MT	B	0,95	2,32	B	1,02	2,33	B	0,97	2,12						
	B	0,84	2,39	B	0,98	2,87	B	0,95	2,12						
	B	0,95	2,32	B	1,02	1,92	B	0,97	2,12						
MT@b <sub>64</sub>	N	0,81	2,01	N	0,84	1,94	N	0,80	1,91						
	B	0,93	2,29	B	0,94	2,89	B	0,99	2,11						
MT@b <sub>66</sub>	B	0,88	2,25	B	0,82	2,21	B	0,89	2,12						
	N	0,56	2,07	N	0,51	2,06	N	0,53	1,96						
MT@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	N	0,45	2,20	B	0,62	1,98	B	0,56	1,99						
	N	0,55	2,11	B	0,62	1,98	N	0,57	1,98						
	N	0,50	2,17	N	0,59	1,97	B	0,71	1,84						
MTB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	Fe	0,88	1,92	Co	1,04	1,83	Ni	0,93	1,85	Cu	0,84	1,88	Zn	0,61	2,01
	N			N			N								
	N			N			N								
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> MT	B	1,14	1,96	B	1,27	1,87	B	1,09	1,91	B	0,79	2,01	B	0,71	2,17
	B	1,33	1,89	B	1,35	1,85	B	1,27	1,90	B	1,21	1,93	B	1,01	2,02
	B	1,14	1,96	B	1,27	1,87	B	1,09	1,91	B	0,79	2,01	B	0,71	2,17
MT@b <sub>64</sub>	B	0,95	2,06	B	0,91	2,00	B	1,21	1,83	B	0,89	1,93	B	0,51	2,34
	N	0,65	1,93	N	0,52	1,99	N	0,93	1,76	N	0,53	1,93	N	0,00	3,08
MT@b <sub>66</sub>	B	0,88	2,04	B	0,93	1,97	B	0,87	1,94	B	0,88	1,92	B	0,51	2,33
	N	0,41	2,02	N	0,45	2,02	N	0,48	1,99	N	0,50	1,94	N	0,00	3,05
MT@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	B	0,47	1,92	N	0,43	2,05	B	0,40	2,00	B	0,24	2,10	B	0,28	2,18
	B	0,46	1,93	N	0,44	2,05	B	0,38	2,02	N	0,24	2,26	B	0,25	2,19
	B	0,49	1,90	N	0,44	2,04	B	0,38	2,01	N	0,27	2,22	B	0,25	2,18

O comprimento destas ligações também foi obtido e comparado com os valores de OL associados. Inicialmente, houve uma tendência decrescente no valor médio dos comprimentos das ligações metal-nanogaiola à medida que o número atômico do MT aumentou, exceto para as nanogaiolas de Mn, Cu e Zn, que apresentaram valores acima da tendência média. Como esperado, quanto maior o OL, menor é o comprimento da ligação, e essa correlação fica mais clara na Figura 5.9, que mostra a ordem média da ligação (OL) e a distância média da ligação (d) para os sistemas modificados com metais de transição da primeira linha. Podemos observar também nas Figuras 5.8 e 5.9 que os sistemas modificados com Zn apresentam o menor OL de toda a série de transição, bem como os maiores valores de distância de ligação entre o metal e os átomos da gaiola, independentemente do modo de modificação. Este baixo valor de ordem de ligação observado para o Zn está em linha com os parâmetros de otimização de geometria e energia de interação apresentados, reforçando a fraca interação entre o Zn e a nanogaiola. O valor médio de OL para Zn é inferior a 0,5, o que sugere uma baixa sobreposição de orbitais e uma interação fraca entre o metal e o B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, conforme observado por Abbasi, Nemati-Kande e Mohammadi (2018).

**Figura 5.8** - Ordem média de ligação (MT-B e MT-N) para as nanogaiolas MTB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>MT, MT@b<sub>66</sub>, MT@b<sub>64</sub> e MT@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>.

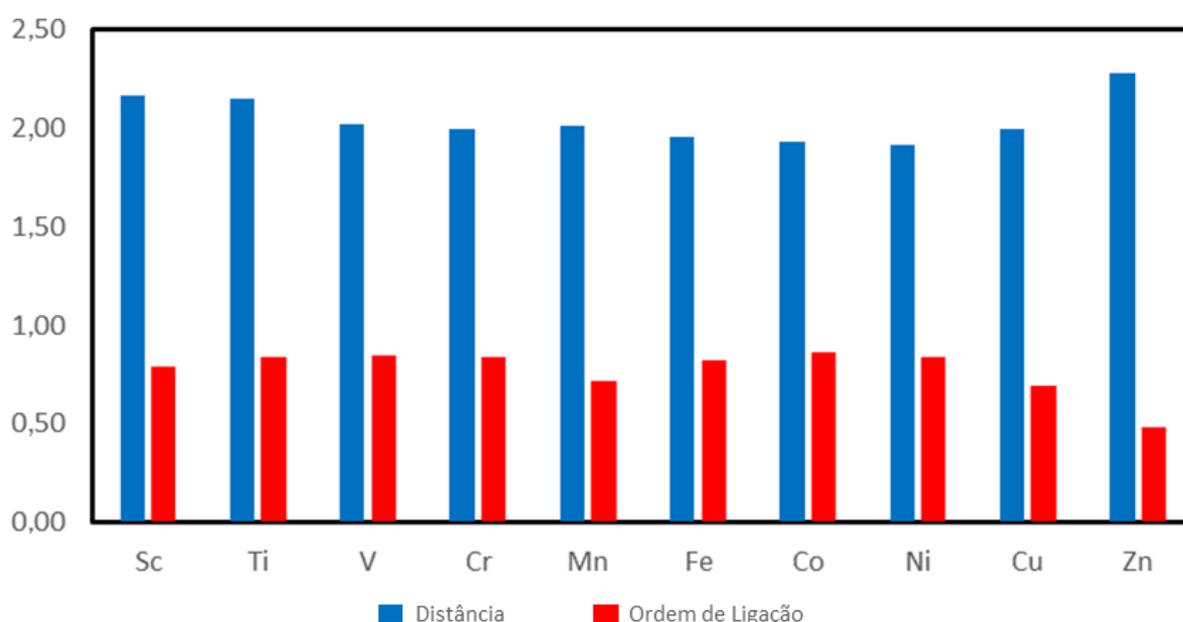


Fonte: Autoria própria, 2024.

Entre as nanogaiolas decoradas (MT@b<sub>64</sub> e MT@b<sub>66</sub>), deve-se notar também que as interações do metal com o átomo B apresentam valores de ordem de ligação mais elevados em comparação às interações do metal com o átomo de N, indicando que nestes modos de adsorção

os metais de transição interagem melhor com os sítios de B do  $B_{12}N_{12}$ . No entanto, contrariamente às expectativas, nestas observamos maiores comprimentos de ligação MT–B em comparação com as ligações MT–N. Entre os compostos dopados, quando o MT substitui um átomo de N e, portanto, liga-se a três átomos de B, eles geralmente tendem a formar ligações com maior ordem do que as do  $MTB_{11}N_{12}$ , onde o metal substitui um átomo de B e se liga a três N átomos. Contudo, os comprimentos de ligação observados também são mais curtos para os sistemas  $MTB_{11}N_{12}$  do que para os sistemas  $B_{12}N_{11}MT$ .

**Figura 5.9** - Relação entre comprimento médio (d) e ordem média de ligação (OL) calculada para as nanogaiolas  $MTB_{11}N_{12}$ ,  $B_{12}N_{11}MT$ ,  $MT@b_{66}$ ,  $MT@b_{64}$  e  $MT@B_{12}N_{12}$ .



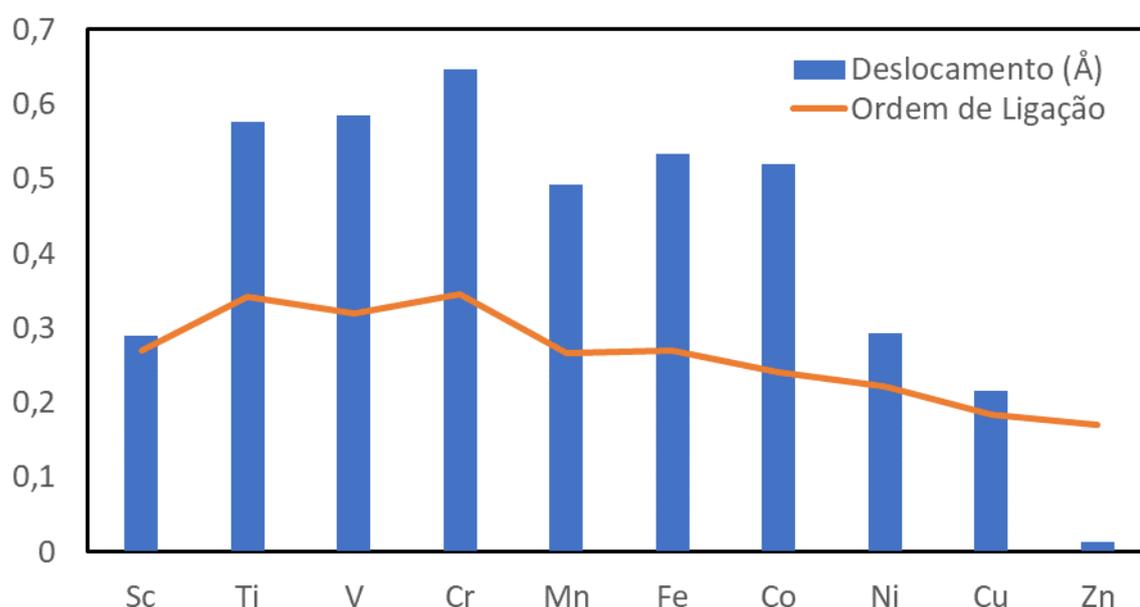
Fonte: Autoria própria, 2024.

## 5.6 Deslocamento do Centro Metálico

A partir da matriz do arranjo dos átomos B e N nas nanogaiolas encapsuladas, o centro de massa da gaiola foi calculado e então calculamos a distância do MT até o centro de massa de cada  $MT@B_{12}N_{12}$  após a otimização. O átomo de Zn foi o menos deslocado do centro de massa da nanogaiola (0,01 Å) como relatado por Zhao, Li e Wang (2020), enquanto o átomo de Cr sofreu o maior deslocamento após a otimização (0,64 Å), como podemos ver na Figura 5.10, que relata o deslocamento da MT em relação ao centro da gaiola e a ordem média de ligação nas nanogaiolas encapsuladas. Podemos ver uma correlação positiva entre o deslocamento do metal e a ordem média de ligação calculada. Quanto mais o MT se afasta do centro da gaiola, maior será a ordem média de ligação entre o metal e os átomos na gaiola. Isto

mostra que devido ao diâmetro do  $B_{12}N_{12}$ , em sistemas encapsulados o metal tende a se afastar do centro de massa para formar interações mais fortes com os átomos da gaiola. Isso pode ser observado no caso da nanogaiola encapsulada de cromo, que, na relaxação da geometria, se afasta mais do centro da nanogaiola, corroborando sua maior estabilidade entre todos os sistemas estudados, conforme análise de  $E_{coe}$ , e é ainda mais estável que o  $B_{12}N_{12}$  isolado. Por outro lado, Zn ( $Zn@B_{12}N_{12}$ ), que se desvia menos do centro da gaiola, também é menos estável que os outros sistemas encapsulados, com uma energia de coesão menor ( $E_{coe} = -6,78$  eV), bem como a menor ordem média de ligação.

**Figura 5.10** - Ordem média de ligação (OL) e deslocamento do metal em relação ao centro da nanogaiola nos sistemas encapsulados  $MT@B_{12}N_{12}$ .



Fonte: Autoria própria, 2024.

## 5.7 Potenciais aplicações das nanogaiolas modificadas

A avaliação do potencial das nanogaiolas modificadas do tipo MT para aplicações em sensores, catálise, armazenamento de energia e transporte de medicamentos requer, inicialmente, a análise de estudos publicados para identificar suas propriedades específicas e aplicações potenciais descritas na literatura. Nesse contexto, destacamos que, entre as nanogaiolas modificadas com níquel (Ni), a dopada com  $NiB_{11}N_{12}$ , que apresenta a maior estabilidade (energia de coesão,  $E_{coe} = -7,32$  eV, foi identificada como ativa para a reação de hidrogenação catalítica (Mamusi; Farmanzadeh, 2022) e para a detecção de CNCl (Vessally et al., 2018). Por outro lado, as nanogaiolas decoradas,  $Ni@b_{64}$  e  $Ni@b_{66}$ , que exibem maior

reatividade, mostraram-se promissoras para a adsorção de H<sub>2</sub> em aplicações voltadas ao armazenamento de energia (Rad; Ayub, 2016a). Esse comportamento pode ser explicado pelo gap intermolecular HOMO-LUMO, uma abordagem amplamente utilizada em estudos anteriores trabalhos (Celaya et al., 2021; Silva et al., 2014a, 2014b; Silva; Varela Júnior, 2023).

Comportamento semelhante é observado para nanogaiolas de cobre, onde a estrutura mais estável Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> provou ser a mais ativa para a detecção seletiva de gás NO com  $\Delta_{\text{gap}}$  [HOMO(Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>) - LUMO(NO)] de 1,35 eV, muito menor quando comparado ao gap intermolecular de B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-NO (2,83 eV) (Celaya et al., 2021), indicando que a  $\pi$ -back-bonding é mais eficaz para a nanogaiola Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>. Essa característica pode estar associada à estabilização do LUMO do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> causada pela interação com o MT (ver Figura 5.5). Por outro lado, a nanogaiola CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, que é a mais reativa da série de nanogaiolas modificadas com Cu, mostrou-se mais adequada para a detecção seletiva do gás CO, porém com uma ligação  $\pi$  menos ativa do que a nanogaiola dopada, que conferiu uma interação moderada, com energia de adsorção igual a -0,6 eV e tempo de recuperação de 14 ms (Azimi; Tazikeh-Lemeski, 2020). Portanto, com base nestes casos apresentados e em todos os resultados deste manuscrito, é possível sugerir estudos aprofundados com as nanogaiolas mais estáveis e reativas de cada série de modificação, visando aplicações em sensores, catálise, armazenamento de energia e entrega de medicamentos.

## 6 ANÁLISE DFT DE DINÂMICA MOLECULAR, CARGAS E PROPRIEDADES ÓPTICAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO DE PRIMEIRA FILA DOPADOS, ENCAPSULADOS E DECORADOS EM NANOGAIOLA $B_{12}N_{12}$

### 6.1 Análise de Decomposição de Cargas (CDA)

Na Tabela 6.1 são apresentados os valores de Análise de Decomposição de Carga (CDA), calculados para auxiliar na compreensão da dinâmica de transferência de carga no processo de formação dos nanogaiolas do  $B_{12}N_{12}$  com os MTs. Os resultados mostram que para toda a série analisada, o maior efeito de doação registrado ocorre do  $B_{12}N_{12}$  para o átomo de Sc encapsulado, enquanto os menores valores de doação são registrados para os átomos de Zn nos nanogaiolas decorados ( $Zn@b_{64}$  e  $Zn@b_{66}$ ). De modo geral, o efeito de doação de densidade eletrônica é significativamente mais pronunciado para os sistemas encapsulados ( $MT@B_{12}N_{12}$ ) e em seguida para os sistemas dopados ( $MTB_{11}N_{12}$ ), onde o metal substitui um átomo de boro. Ou seja, dentre as cinco configurações estudadas, ocorre maior doação de densidade eletrônica do  $B_{12}N_{12}$  para o metal quando este se encontra no interior da nanogaiola. Outro fator importante a ser observado é o efeito de retrodoação da densidade eletrônica (b), que aqui ocorre mediante a transferência de densidade eletrônica do metal de volta para a nanogaiola ( $b > 0$ ). Observa-se ao longo da série um acréscimo do efeito retrodoação com o aumento do número de elétrons do MT, de modo que o maior valor de retrodoação ocorre do Ni encapsulado para a gaiola (0,32), mas estes valores voltam a cair para os sistemas com Cu e Zn, concordando com a série de estabilidade para complexos de metais de transição proposta por Irving-Williams e já observada em outros trabalhos (Sousa et al., 2015). Vale destacar que dentre todos os MTs estudados, o Ni encapsulado em  $B_{12}N_{12}$  é o metal que mais contribui para a formação do HOMO nesta configuração, apresentando contribuição bem superior à contribuição da nanogaiola, e tal característica corrobora o maior efeito de retrodoação observado para os nanogaiolas. A maior contribuição do Ni para formação do HOMO em  $Ni@B_{12}N_{12}$  está de acordo com os resultados da análise PDOS desenvolvida no capítulo anterior, onde foi investigado a fundo a contribuição dos fragmentos gaiola\metal para formação dos orbitais moleculares de fronteira.

**Tabela 6.1** – Os valores calculados de carga do metal (Q / Mulliken |e|), os valores de doação (d), retrodoação (b) e carga transferida (t) calculados via CDA, são apresentados em (|e|) para todos os sistemas estudados.

Sistemas	d	b	t	Carga	Sistemas	d	b	t	Carga
ScB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,59	0,00	0,60	1,009	FeB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,41	0,02	0,40	0,948
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Sc	0,28	0,07	0,21	0,524	B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Fe	0,12	0,20	-0,08	0,586
Sc@b <sub>64</sub>	0,31	0,09	0,22	0,488	Fe@b <sub>64</sub>	0,19	0,11	0,08	0,419
Sc@b <sub>66</sub>	0,25	0,11	0,13	0,416	Fe@b <sub>66</sub>	0,18	0,13	0,05	0,411
Sc@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	1,54	-0,06	1,60	-0,534	Fe@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0,69	0,22	0,47	0,037
TiB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,54	0,00	0,54	0,860	CoB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,40	0,13	0,28	0,648
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Ti	0,19	0,04	0,16	0,551	B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Co	0,14	0,26	-0,12	0,451
Ti@b <sub>64</sub>	0,28	0,08	0,21	0,525	Co@b <sub>64</sub>	0,18	0,12	0,06	0,344
Ti@b <sub>66</sub>	0,22	0,04	0,18	0,415	Co@b <sub>66</sub>	0,18	0,14	0,04	0,389
Ti@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	1,14	-0,05	1,19	-0,648	Co@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	1,04	0,16	0,88	-0,276
VB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,51	0,06	0,44	0,834	NiB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,46	0,11	0,36	0,613
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> V	0,20	0,07	0,13	0,588	B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Ni	0,23	0,20	0,03	0,215
V@b <sub>64</sub>	0,21	0,06	0,15	0,515	Ni@b <sub>64</sub>	0,16	0,08	0,07	0,375
V@b <sub>66</sub>	0,18	0,04	0,13	0,414	Ni@b <sub>66</sub>	0,13	0,06	0,07	0,281
V@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	1,08	0,08	1,00	-0,631	Ni@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	1,06	0,32	0,74	-0,354
CrB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,48	0,09	0,40	0,815	CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,38	0,14	0,25	0,531
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Cr	0,11	0,05	0,06	0,533	B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Cu	0,17	0,15	0,01	-0,015
Cr@b <sub>64</sub>	0,20	0,04	0,16	0,547	Cu@b <sub>64</sub>	0,10	0,13	-0,02	0,247
Cr@b <sub>66</sub>	0,13	0,07	0,06	0,456	Cu@b <sub>66</sub>	0,10	0,10	-0,01	0,229
Cr@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	1,02	0,14	0,88	-0,525	Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	1,11	0,18	0,93	-0,275
MnB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,44	0,06	0,38	0,906	ZnB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,38	0,04	0,34	0,666
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Mn	0,20	0,21	-0,02	0,569	B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Zn	0,19	0,04	0,15	0,005
Mn@b <sub>64</sub>	0,19	0,11	0,07	0,441	Zn@b <sub>64</sub>	0,09	0,12	-0,03	0,186
Mn@b <sub>66</sub>	0,17	0,11	0,07	0,442	Zn@b <sub>66</sub>	0,09	0,12	-0,03	0,187
Mn@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0,73	0,18	0,55	0,051	Zn@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0,70	-0,85	1,55	-1,289

Fonte: Autoria própria, 2024

Podemos observar, na Tabela 6.1, alguns valores de retrodoação negativos, principalmente para as nanogaiolas encapsuladas com Sc, Ti e Zn, o que implica em um aumento de densidade de carga transferida (t) para o metal. Vale destacar que a densidade de carga transferida para o metal é maior nos sistemas encapsulados, este parâmetro explica a carga negativa observada nos respectivos MT. Para as nanogaiolas B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Mn, B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Fe e B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Co, observa-se que a retrodoação é maior que a doação, portanto,  $t < 0$ , efeito também observado para os sistemas decorados com Cu e Zn, assim como para o Zn@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, nos quais o sentido de transferência de carga ocorre da gaiola para o metal ( $t > 0$ ). Entretanto, para os demais sistemas estudados, a carga é predominantemente transferida do metal para o nanogaiola.

## 6.2 Análise de Estado Excitado

Para ampliar o estudo, as propriedades ópticas da nanogaiolas pura e modificadas foram investigadas via TD-DFT, baseado no espectro de absorção UV-Vis, algumas das principais transições em  $\lambda_{\max}$  são plotadas em gráficos agrupados por MT e apresentadas na Figura 6.1. Os comprimentos de onda de absorção máxima ( $\lambda_{\max}$ ), as maiores forças do oscilador ( $f$ ), as energias correspondentes (E/eV) e as duas transições com maior contribuição associadas a cada pico na região visível são mostradas na Tabela 6.2. As transições eletrônicas de maior contribuição para todos os picos observados estão disponíveis no APÊNDICE H.

No que se refere à atividade óptica do  $B_{12}N_{12}$  isolado, observamos que o pico máximo de absorção ( $\lambda_{\max}$ ) do mesmo se encontra em 198 nm e este possui 39% de contribuição da transição eletrônica do HOMO para o LUMO e 35% de contribuição da transição do HOMO-1 para o LUMO+1 da nanogaiola, sendo a energia associada de 6,3 eV. Estes dados estão em acordo com os resultados reportados na literatura (Ayub et al., 2023; Ravan; Jafari, 2019).

Os picos de absorção dos espectros UV-Vis calculados mostram que, diferentemente do  $B_{12}N_{12}$ , que apresenta sinal óptico exclusivamente em frequências do ultravioleta, as nanogaiolas MT@b<sub>64</sub> e MT@b<sub>66</sub> apresentam atividade óptica na região visível. E os sinais de absorção dos sistemas decorados são mais proeminentes que dos sistemas dopados e encapsulados, com exceção das nanogaiolas decoradas com Zn, que não mostram sinal na região de luz visível. Os resultados apontam para a importância dos estudos de modificação da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  com MT, os quais podem conferir à nanogaiola atividade óptica e gerar possíveis aplicações no desenvolvimento de materiais para sistemas ópticos.

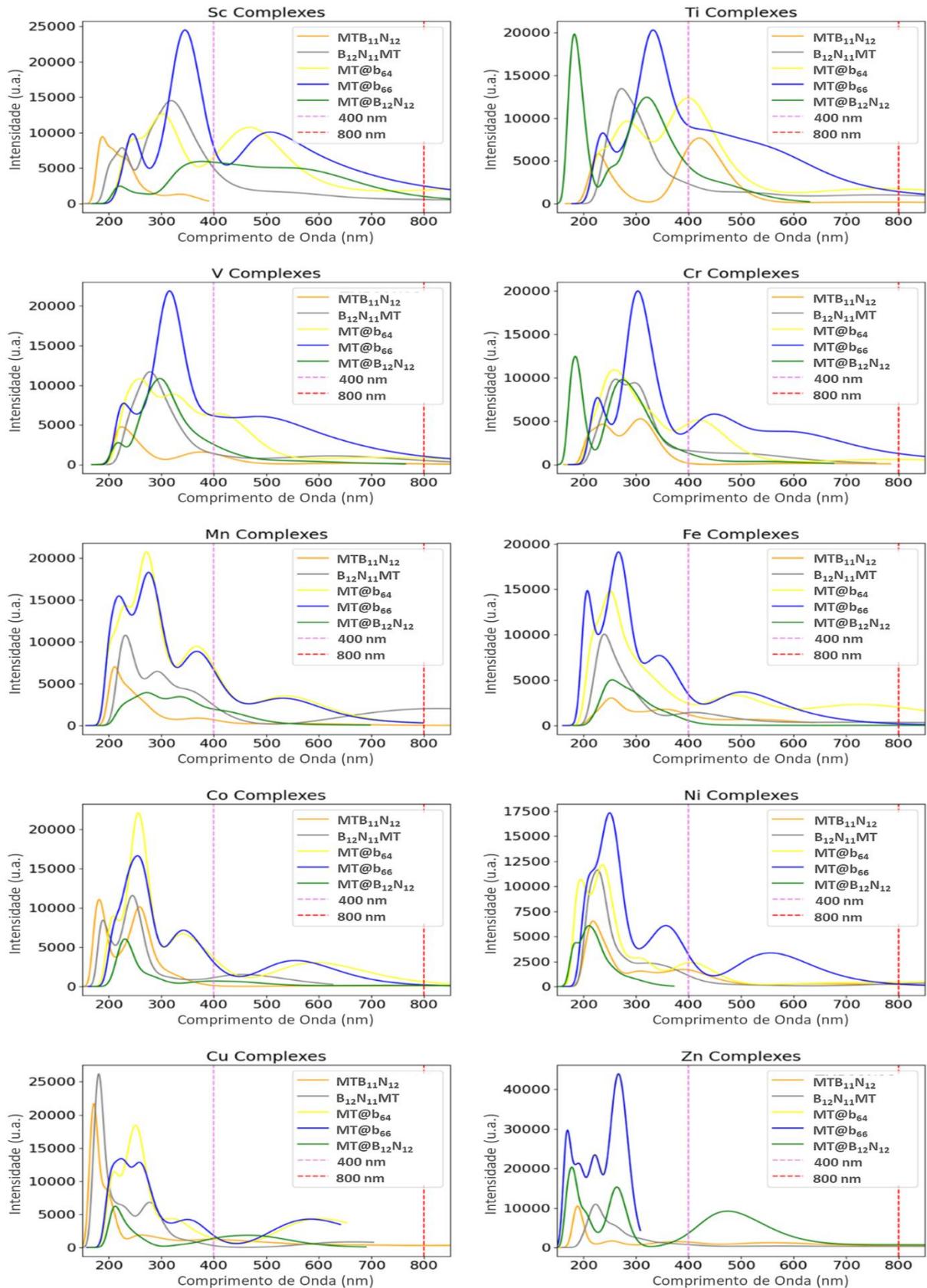
No contexto de UV-Vis, a energia do gap dos sistemas é relevante porque a luz na região ultravioleta e visível tem energia suficiente para excitar elétrons nesses materiais. Se o  $E_{\text{gap}}$  é reduzido, como se observa nas nanogaiolas modificadas (apresentado no capítulo anterior), significa que a quantidade mínima de energia necessária para excitar elétrons também é reduzida. Como resultado, o material se torna mais suscetível a absorver luz na região do UV-Vis, deslocando os picos de absorção para níveis de energias mais baixos, ou seja, como o  $B_{12}N_{12}$  modificado com MT apresenta uma redução do gap, espera-se a princípio o surgimento de picos em regiões mais próximas ao visível. Entretanto, dada a extensão da série aqui analisada (50 nanogaiolas modificadas), e suas variáveis diversas como: a natureza do metal, tipo de modificação e os rearranjos no relaxamento de geometria, os resultados das propriedades ópticas não mostraram uma correlação geral direta com as propriedades eletrônicas.

Observamos que, nos sistemas decorados com Cr, Mn, Fe Co e Ni tem-se maior redução do  $E_{\text{gap}}$ , quando comparado com as demais configurações. Isso corrobora o surgimento de picos de absorção na região de luz visível para estes sistemas. De semelhante modo, o pico de

absorção na faixa de 454 nm observado para o sistema  $\text{Zn@B}_{12}\text{N}_{12}$  está associado a maior redução do gap para o mesmo quando comparado com os demais sistemas modificados com Zn. Estas características adquiridas da modificação com MT foram reportadas por Ammar e colaboradores em seus estudos de sensores ópticos para detecção de metanol (Jasim et al., 2022) e para a detecção de CO, NO e  $\text{NH}_3$  (Hussain et al., 2020). Por outro lado, nos sistemas modificados com Ti e V as maiores reduções no  $E_{\text{gap}}$  são observadas para as nanogaiolas  $\text{MTB}_{11}\text{N}_{12}$  e  $\text{MT@b}_{66}$ , que não correspondem exatamente aos sistemas que apresentam picos de absorção na região visível (ver Figura 6.1). Assim como para as nanogaiolas  $\text{Cu-B}_{12}\text{N}_{12}$  onde o menor gap é observado para  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$ , mas somente os sistemas decorados apresentam picos relevantes na região visível. E esta não correlação entre propriedades ópticas e eletrônicas foi observada por Rahimi e Zabaradsti, ao aplicar  $\text{ScB}_{11}\text{N}_{12}$  como sensor óptico para detectar o gás  $\text{H}_2\text{S}$  (Mehboob et al., 2023).

As transições eletrônicas observadas com maior contribuição para a formação dos picos de absorção na região de luz visível, correspondem, em sua maioria, a promoções de elétrons alfa do orbital HOMO para o LUMO das nanogaiolas, sendo a segunda maior contribuição oriunda da promoção de elétrons do  $\text{HOMO}(\beta)$  para o  $\text{LUMO}(\beta)$ . Entretanto, algumas exceções são observadas, como a maior contribuição advindo dos orbitais  $\beta$  observadas para os sistemas  $\text{Cr@b}_{66}$ ,  $\text{FeB}_{11}\text{N}_{12}$ ,  $\text{Fe@b}_{64}$ ,  $\text{Fe@b}_{66}$ ,  $\text{NiB}_{11}\text{N}_{12}$  e  $\text{ZnB}_{11}\text{N}_{12}$ . E a segunda maior transição ocorrendo dos orbitais  $\text{HOMO}-1$  para o  $\text{LUMO}+1$  nos sistemas  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ ,  $\text{FeB}_{11}\text{N}_{12}$ ,  $\text{CoB}_{12}\text{N}_{11}$ ,  $\text{NiB}_{11}\text{N}_{12}$  e  $\text{Ni@b}_{64}$ .

**Figura 6.1** – Espectro UV-vis dos nanogaiolas decorados ( $MTB_{11}N_{12}$  e  $B_{12}N_{11}MT$ ), encapsulado ( $MT@B_{12}N_{12}$ ) e decorados ( $MT@b_{64}$  e  $MT@b_{66}$ ) agrupados por MT.



Fonte: Autoria própria, 2024.

**Tabela 6.2** – A força do oscilador (f), comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\max}$ ), energia (E) e maior contribuição das transições associadas a cada pico que se apresenta na região visível para todos os sistemas estudados.

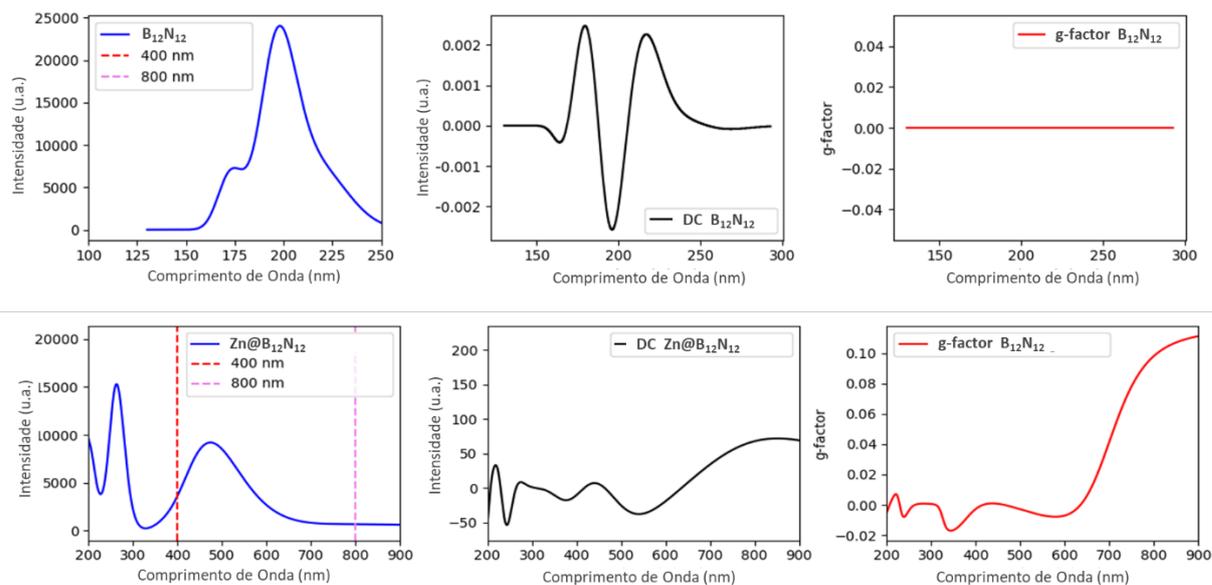
Sistemas	f	$\lambda_{\max}$	E (eV)	Composição	Sistemas	f	$\lambda_{\max}$	E (eV)	Composição
B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0,16	198,3	6,3	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (39%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (35%)	Fe@b <sub>64</sub>	0,08	490,6	2,5	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (82%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (13%)
Sc@b <sub>64</sub>	0,09	487,4	2,5	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (56%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (31%)	Fe@b <sub>66</sub>	0,02	592,9	2,1	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (60%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (39%)
Sc@b <sub>66</sub>	0,13	492,1	2,5	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (44%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (51%)	B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Co	0,02	432	2,9	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (77%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (12%)
TiB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,19	420,5	2,9	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (96%)	Co@b <sub>64</sub>	0,05	609,7	2,0	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (55%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (26%)
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Ti	0,01	792,3	1,6	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (71%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (24%)	Co@b <sub>66</sub>	0,08	556,8	2,2	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (86%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (11%)
Ti@b <sub>64</sub>	0,16	402,8	3,1	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (60%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (19%)	NiB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,02	397,6	3,1	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (74%) H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (15%)
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> V	0,01	670,7	1,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (78%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (12%)	Ni@b <sub>64</sub>	0,03	417,6	3,0	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (95%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (3%)
V@b <sub>64</sub>	0,11	430,0	2,9	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (39%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (38%)	Ni@b <sub>66</sub>	0,08	556,3	2,2	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (88%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (11%)
V@b <sub>66</sub>	0,08	525,3	2,4	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (68%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (22%)	CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,02	413,6	3,0	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (98%)
Cr@b <sub>64</sub>	0,07	408,8	3,0	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (47%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (36%)	Cu@b <sub>64</sub>	0,08	612,8	2,0	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (80%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (15%)
Cr@b <sub>66</sub>	0,07	461,7	2,6	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (49%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (46%)	Cu@b <sub>66</sub>	0,06	601,0	2,0	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (65%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (31%)
Mn@b <sub>64</sub>	0,08	540,2	2,3	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (72%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (26%)	Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0,03	495,7	2,5	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (98%)
FeB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,08	536,1	2,3	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (76%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (22%)	ZnB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,03	396,1	3,1	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (96%)
FeB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,01	539,1	2,3	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (58%) H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (39%)	ZnB <sub>12</sub> N <sub>11</sub>	0,01	412,8	3,0	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (89%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (8%)
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Fe	0,01	404,2	3,1	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (56%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (14%)	Zn@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0,09	454	2,7	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (97%)

A quiralidade de uma nanogaiola pode ser intrínseca de sua estrutura ou ser resultante da assimetria provocada em sua superfície. Neste último caso, a quiralidade é originada de distorções ou deslocamentos na superfície da nanoestrutura que podem ser originadas por ligantes de natureza quiral ou átomos metálicos (Juárez et al., 2019; Shichibu et al., 2021). No presente estudo, investigamos o quanto a modificação do  $B_{12}N_{12}$  com MT pode induzir quiralidade nos nanogaiolas formados. Dado o resultado de DCE para o  $B_{12}N_{12}$  plotado na Figura 6.2, é possível observar que o mesmo apresenta um sinal muito fraco no espectro de DC, variando de -0,003 a 0,003. Tal sinal não era esperado para este composto, visto que, a nanogaiola não deve apresentar quiralidade devido à sua alta simetria (Abbasi; Nemati-Kande; Mohammadi, 2018). Entretanto, o valor residual observado pode ser atribuído a limitação de descrição do funcional utilizado. Um exemplo dos resultados de DCE calculados para os nanogaiolas modificados é apresentado também na Figura 6.2, juntamente seus respectivos espectros de UV-Vis e g-factor, para comparação com os espectros da gaiola isolado.

Observa-se que o  $B_{12}N_{12}$  não apresenta sinal de g-factor, o que indica que o mesmo não possui uma estrutura quiral. Entretanto, quando avaliados também os compostos modificados, é possível observar a ocorrência de quiralidade em alguns dos sistemas, como, por exemplo, no sistema com Zn encapsulado, vide Figura 6.2. O que denota que a modificação do  $B_{12}N_{12}$  com os metais de primeira fila de transição pode atribuir atividade óptica à nanogaiola, dependendo do MT e de sua configuração de interação com o mesmo.

No exemplo apresentado, o  $Zn@B_{12}N_{12}$  mostra sinal no espectro UV-Vis na região do ultravioleta e na região visível, com a ocorrência de dois picos de absorção (250 nm e 454 nm), enquanto o  $B_{12}N_{12}$  isolado não apresenta atividade óptica entre 400 e 800 nm. A nanogaiola de zinco, também mostra sinal ativo nos espectros de DCE e g-factor. As demais nanogaiolas estudadas apresentaram sinal em uma ou outra análise e ainda há aqueles que não apresentaram atividade óptica nas análises executadas. Estes resultados são apresentados no APÊNDICE J. Com base na análise dos gráficos plotados para os demais sistemas, é possível observar que as nanogaiolas com MT decorado nas configurações  $MT@b_{66}$  e  $MT@b_{64}$  apresentam maior atividade óptica dentre sistemas testados. Sendo os  $Sc@b_{64}$  e o  $Zn@b_{64}$  os sistemas decorados como maiores sinais no espectro DC e também g-factor. Isso indica que, quando o metal se liga à superfície externa da nanogaiola, tende a provocar maior dissimetria na estrutura da nanogaiola e originalizar a quiralidade do sistema formado.

**Figura 6.2** – Espectros UV-vis, DC e g-factor observados para o  $B_{12}N_{12}$  puro e para o nanogaiola  $Zn@B_{12}N_{12}$ .

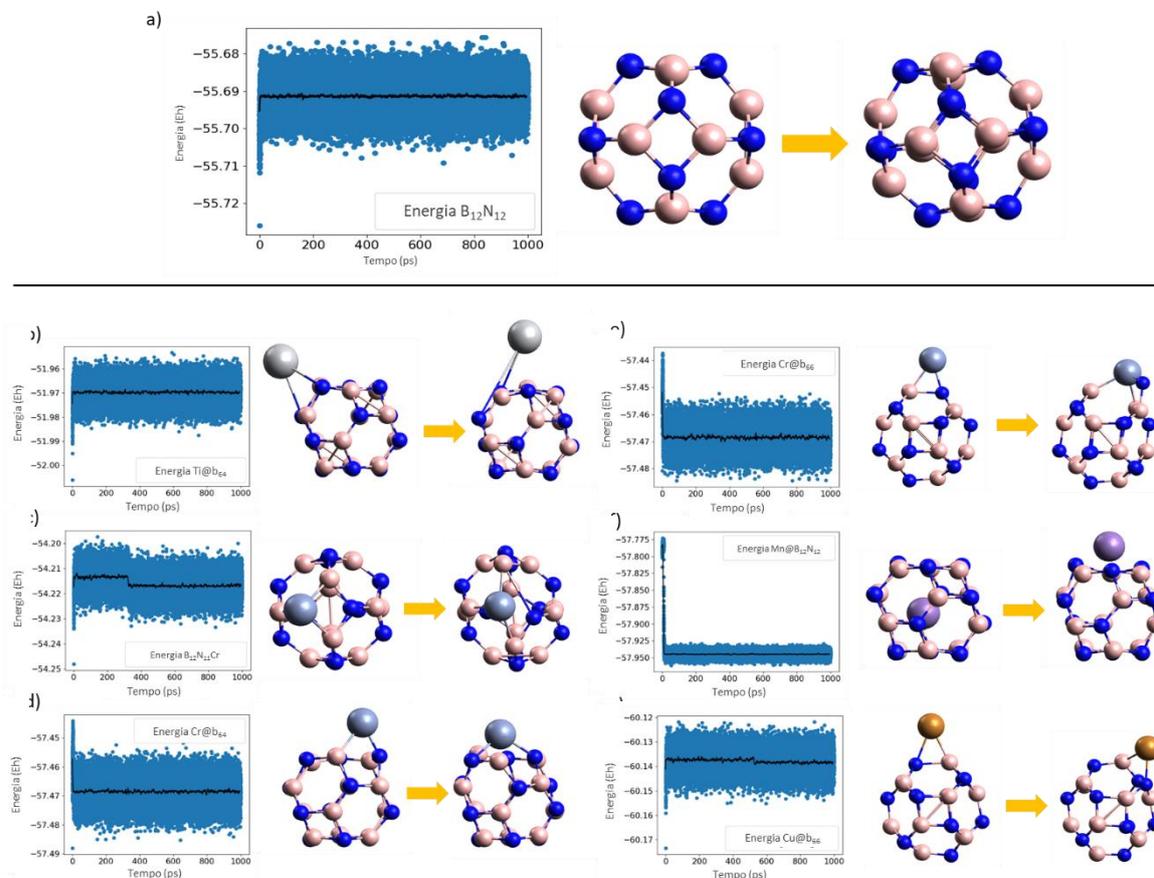


Fonte: Autoria própria, 2024.

### 6.3 Dinâmica Molecular

Ao investigar a estabilidade das nanogaiolas de  $B_{12}N_{12}$  modificadas com MT, via dinâmica molecular, um período de 1000 ps foram aplicados de modo que os cálculos de força foram corridos usando o hamiltoniano GFN-1 para todos os sistemas, com exceção do  $B_{12}N_{12}@Ti$  e  $B_{12}N_{12}@Zn$  que só convergiram quando utilizado o hamiltoniano GFN-2. A análise dos resultados da DM nos revela que quase todos os sistemas são estáveis, com exceções apresentadas na Figura 6.3. Além disso, 1000 ps é um tempo longo para uma DM quântica convencional e superior ao que se tem implementado em trabalhos anteriores (Celaya et al., 2021; Pakravan; Siadati, 2020). Portanto, é suficiente para mostrar possíveis mudanças de configuração. Tempo equivalente de DM aplicamos no estudo da estabilidade de nanogaiolas de  $B_{12}N_{12}$  modificados com Cu para adsorção de NO (Sousa et al., 2023), e a mesma foi capaz de elucidar possíveis rearranjos nos sistemas. Os resultados da DM realizada para cada sistema são mostrados no APÊNDICE I.

**Figura 6.3** – Deformações e mudanças de configurações observadas ao longo da dinâmica molecular do  $B_{12}N_{12}$  (a),  $Ti@b_{64}$  (b),  $B_{12}N_{11}Cr$  (c),  $Cr@b_{64}$  (d),  $Cr@b_{66}$  (e),  $Mn@B_{12}N_{12}$  (f),  $Cu@b_{66}$  (g) e  $Zn@B_{12}N_{12}$  (h)



Fonte: Autoria própria, 2024.

Foram investigados na DM os 50 sistemas modificados além do  $B_{12}N_{12}$  isolado. A maior parte dos sistemas se mostraram estáveis ao longo da dinâmica, como se pode constatar nos gráficos de DM dos sistemas na Figura 6.3, que mostra a variação de energia das gaiolas ao longo do tempo. O gráfico do  $B_{12}N_{12}$  (Figura 6.3a), mostra que a nanogaiola mantém-se inalterada ao longo do processo. Entretanto, algumas mudanças de configuração foram observadas, por exemplo, para o sistema  $B_{12}N_{11}Cr$ , onde após 325 ps da dinâmica ocorre a deformação dos anéis tetragonais e hexagonais adjacentes ao metal, reduzindo a energia do sistema. Como se pode visualizar no gráfico e nas imagens da nanogaiola, do início e fim da dinâmica (Figura 6.3c). Nas nanogaiolas decoradas com titânio e cromo ( $Ti@b_{64}$  e  $Cr@b_{64}$ ), onde ocorre uma mudança de posicionamento do metal, que sai de sobre a ligação entre os anéis hexagonal e tetragonal do  $B_{12}N_{12}$  e repousa sobre o centro do anel hexagonal adjacente, como mostrado nas Figuras 6.3b e 6.3d, respectivamente. Também logo no início da dinâmica do  $Cr@b_{66}$ , constata-se uma forte deformação dos anéis tetragonal e hexagonal adjacentes a ligação  $b_{66}$  sobre a qual repousa o metal, como se pode ver na Figura 6.3e.

Aos 10 ps de dinâmica do  $\text{Mn@B}_{12}\text{N}_{12}$  é possível observar no gráfico uma mudança significativa de energia que caracteriza o relaxamento do átomo de Mn sobre o anel hexagonal do ao ser projetado para fora do mesmo, como ilustrado na Figura 6.3f. Outra alteração observada na dinâmica molecular, ocorre na gaiola de cobre, inicialmente decorado na posição @b<sub>66</sub> da gaiola. Esta alteração se dá entre 500 e 600 ps e é representada por uma pequena variação de energia que ocorre devido ao reposicionamento do metal para a posição @b<sub>64</sub>, como se pode conferir na Figura 6.3g. Esta última mudança de configuração, onde o cobre deixa a posição @b<sub>66</sub> e estabiliza-se na posição @b<sub>64</sub> do  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ , foi também observada por Silva, Silva e Varela Júnior (2022), quando em seu trabalho teórico aplicaram dinâmica molecular para estudar a estabilidade do  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  decorado com Cu para adsorção de putrescina.

#### 6.4 Função Trabalho

O potencial para aplicação de nanoestruturas como sensores do tipo função trabalho para a detecção está relacionado à densidade de corrente. A variação da densidade de corrente elétrica ( $j$ ) pode ser associada experimentalmente ao valor da função trabalho ( $\Phi$ ) antes e após a interação da nanogaiola com a molécula a ser detectada, de acordo com a equação abaixo (Potje-Kamloth, 2008; Smith; Breitwieser, 1970):

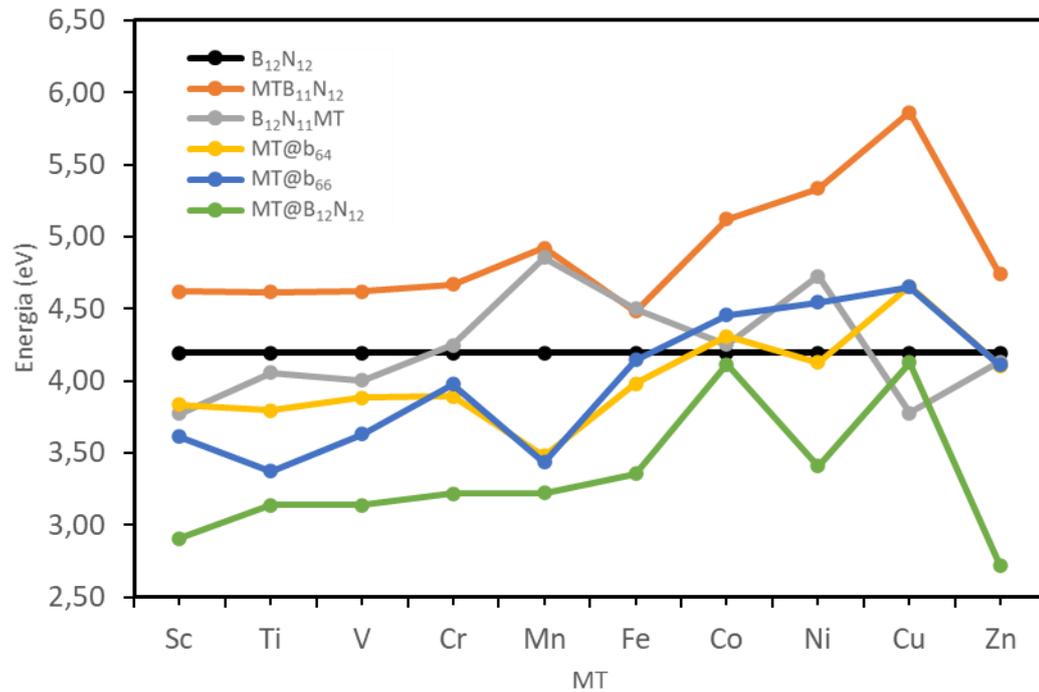
$$j = AT^2 e^{\left(\frac{-\Phi}{k_B T}\right)} \quad (5.3)$$

onde  $A$  é a constante de Richardson-Dushman (valor teórico  $120,1 \text{ A m}^{-2} \text{ K}^{-2}$ ) (ABDOLAH I et al., 2020),  $T$  é a temperatura absoluta e  $k_B$  a constante de Boltzmann. Desta forma, torna-se interessante para este trabalho a investigação da mudança no valor função trabalho para o  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  puro e modificado com os metais de transição. O valor da função trabalho pode ser calculado em função dos orbitais de fronteira, ver Equação 5.11.

De acordo com os resultados da função trabalho ( $\Phi$ ) apresentados no gráfico da Figura 6.4, observamos que o  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  apresenta valor ( $\Phi = 4,19 \text{ eV}$ ), que está de acordo com Silva, Silva e Varela Júnior (2022). Verificamos que todos os sistemas dopados do tipo  $\text{MTB}_{11}\text{N}_{12}$  sofrem um aumento no valor da função trabalho em comparação à gaiola isolada, ao contrário dos sistemas encapsulados  $\text{MT@B}_{12}\text{N}_{12}$ , em que todos mostraram uma redução da função trabalho em relação ao  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ . Para os sistemas decorados apenas os nanogaiolas  $\text{Co@b}_{64}$ ,  $\text{Cu@b}_{64}$ ,  $\text{Co@b}_{66}$ ,  $\text{Ni@b}_{66}$  e  $\text{Cu@b}_{66}$  tiveram aumento de função trabalho, assim como para as nanogaiolas dopadas com os metais Mn, Fe, Co e Ni que substituem o átomo de N. Após a modificação, a gaiola que apresentou menor valor de função trabalho foi o  $\text{Zn@B}_{12}\text{N}_{12}$  (2,72

eV), enquanto o maior valor foi apresentado pela gaiola dopado  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$  (5,86 eV). Os resultados mostram, portanto, que a modificação da nanogaiola de  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  tem seu valor de função trabalho alterado quando modificada com um MT e que esta alteração é sensível não somente à natureza do metal, mas também à configuração de modificação.

**Figura 6.4** – Valor da Função trabalho ( $\Phi$ ) em eV, calculada para o nanogaiola  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  e os nanogaiolas dopados ( $\text{MTB}_{11}\text{N}_{12}$  e  $\text{B}_{12}\text{N}_{11}\text{MT}$ ), encapsulado ( $\text{MT@B}_{12}\text{N}_{12}$ ) e decorados ( $\text{MT@b}_{64}$  e  $\text{MT@b}_{66}$ ).



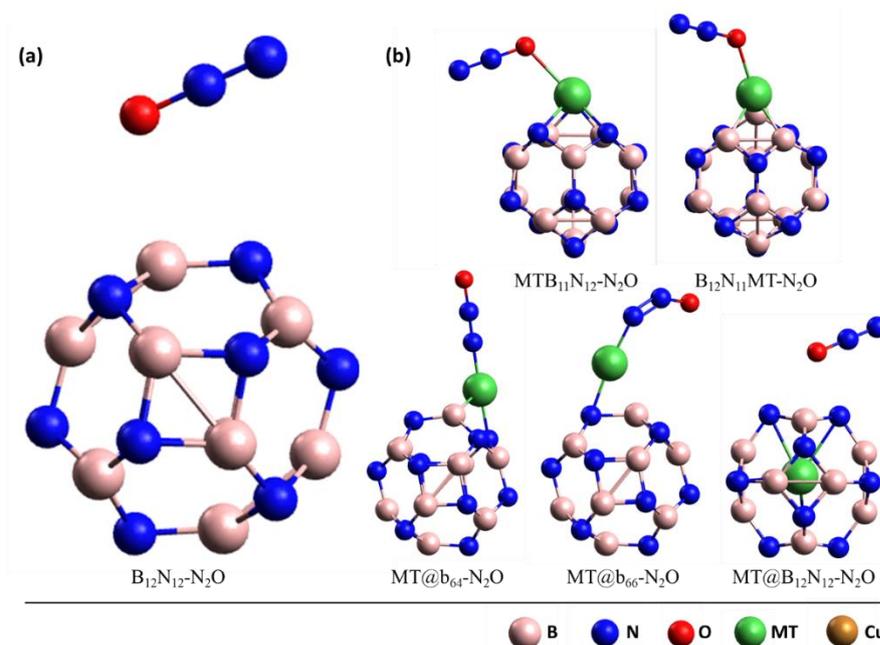
Fonte: Autoria própria, 2024.

## 7 ESTUDO TEÓRICO EM NÍVEL DFT DO $B_{12}N_{12}$ MODIFICADO COM MT (SC - ZN) PARA DETECÇÃO DO GÁS $N_2O$

### 7.1 Análise da Adsorção do Gás $N_2O$

A interação do gás óxido nitroso ( $N_2O$ ) com o  $B_{12}N_{12}$  puro, assim como com as nanogaiolas modificadas com MT é investigada neste capítulo. A representação das estruturas do gás adsorvido nas nanogaiolas são mostradas na Figura 7.1. Há duas possibilidades de adsorção do gás  $N_2O$  na superfície da nanogaiola: através dos átomos de N ou O da molécula. Entretanto, em seu trabalho com dissociação do  $N_2O$  para liberação de  $N_2$ , Baei (Baei, 2013b) reporta que a interação do  $N_2O$  com  $B_{12}N_{12}$  ou Si- $B_{12}N_{12}$  via átomo de N é instável. Em seu trabalho, Esrafilí (Esrafilí, 2017) estudou a reação de redução de  $N_2O$  em  $B_{12}N_{12}$  puro e dopado com C, confirmando que a interação do gás pelo átomo de N é menos favorável que a interação via átomo de oxigênio. Portanto, neste estudo, procedeu-se a interação da molécula do gás  $N_2O$  com o  $B_{12}N_{12}$  e as nanogaiolas modificadas através do átomo de O do gás, aproximando-o do B no  $B_{12}N_{12}$  e MT- $B_{12}N_{12}$  e aproximando-o do MT, nos sistemas dopados e decorados.

**Figura 7.1** - Representação das estruturas do gás  $N_2O$  adsorvido nas nanogaiolas de  $B_{12}N_{12}$  pura e modificada MT (MT = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn).

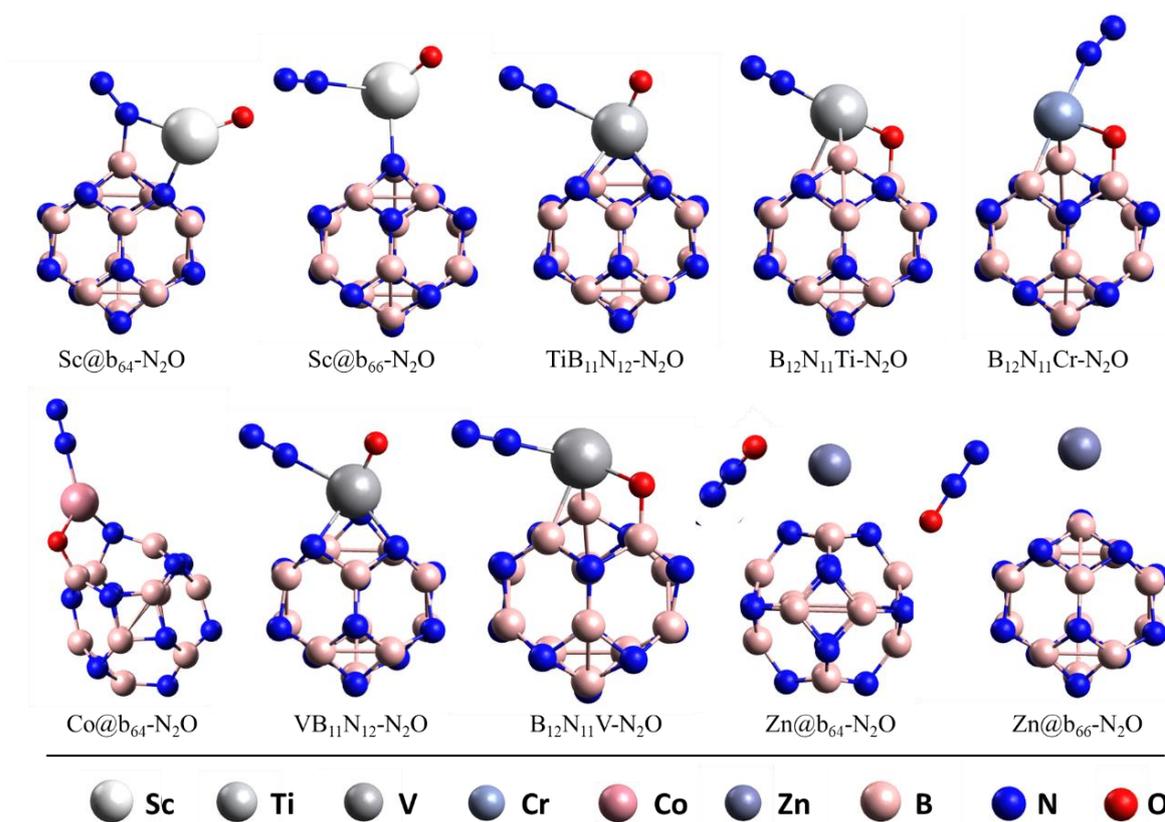


Fonte: Autoria própria, 2024.

Após o relaxamento das estruturas observou-se que, de modo geral, no  $B_{12}N_{12}$ , assim como nos sistemas dopados e encapsulados, a adsorção do gás ocorre através do átomo de O,

como era esperado. Entretanto, nos sistemas decorados, durante a otimização de geometria, ocorreu o reposicionamento da molécula do gás, a qual adsorve sobre o MT através de seu átomo de N, como ilustrado na Figura 7.1. Durante a adsorção do  $N_2O$  nas nanogaiolas modificadas, algumas interações diferenciadas se destacaram: como a dissociação da molécula do  $N_2O$  ao adsorver sobre o MT nos sistemas  $Sc@b_{64}$ ,  $Sc@b_{66}$ ,  $TiB_{11}N_{12}$ ,  $B_{12}N_{11}Ti$ ,  $VB_{11}N_{12}$ ,  $B_{12}N_{11}V$ ,  $B_{12}N_{11}Cr$ ,  $Co@b_{64}$ , como mostrado nas estruturas otimizadas na Figura 7.2. Comportamento semelhante foi observado por Baei (2013b) ao analisar a dissociação do  $N_2O$  em nanogaiolas  $SiB_{11}N_{12}$ . Adicionalmente, nas nanogaiolas decoradas com Zn ( $Zn@b_{64}$  e  $Zn@b_{66}$ ), observamos que a molécula do gás não forma ligação com o metal, apresentando distâncias de 3,178 Å e 2,915 Å, respectivamente, como mostrado na Figura 7.2.

**Figura 7.2** - Estruturas otimizadas do gás  $N_2O$  adsorvido nos nanogaiolas  $Sc@b_{64}$ ,  $Sc@b_{66}$ ,  $TiB_{11}N_{12}$ ,  $B_{12}N_{11}Ti$ ,  $VB_{11}N_{12}$ ,  $B_{12}N_{11}V$ ,  $B_{12}N_{11}Cr$ ,  $Co@b_{64}$ ,  $Zn@b_{64}$  e  $Zn@b_{66}$ .



Fonte: Autoria própria, 2024.

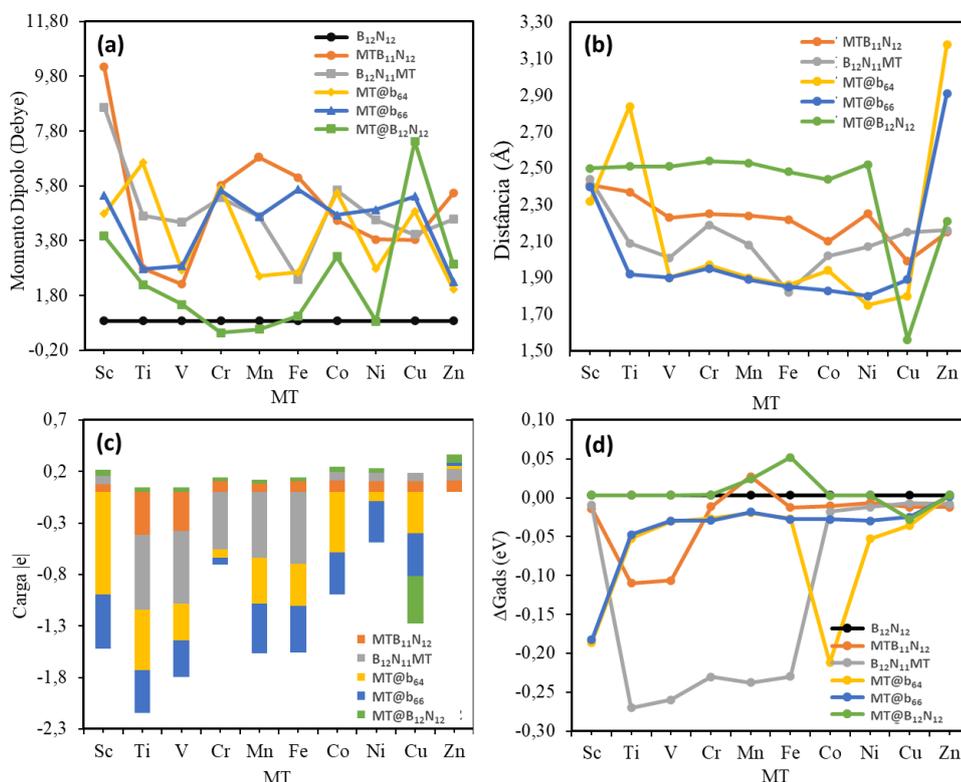
Após análise das estruturas de adsorção, o momento dipolo ( $\overline{DM}$ ), a carga do gás (Mulliken), a distância gaiola/gás ( $d$ ) e a variação da energia de livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ) para os sistemas gaiola/ $N_2O$  foram calculados e plotados na Figura 7.3. Os resultados de  $\overline{DM}$  (Figura 7.3a) mostram que, ao interagir com o  $N_2O$ , o  $B_{12}N_{12}$  sofre um pequeno aumento em seu  $\overline{DM}$

(0,88 Debye), os sistemas  $\text{ScB}_{11}\text{N}_{12}$ ,  $\text{B}_{12}\text{N}_{11}\text{Sc}$  e  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$  apresentam maiores valores de  $\overline{DM}$  da série (10,14, 8,67 e 7,43 Debye, respectivamente), enquanto os sistemas  $\text{Cr@B}_{12}\text{N}_{12}$  e  $\text{Mn@B}_{12}\text{N}_{12}$  (0,44 e 0,57 Debye) apresentam valores inferiores ao  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{-N}_2\text{O}$ .

Considerando que o  $\overline{DM}$  está relacionado com a partição de cargas, observamos na Figura 7.3c, que os sistemas dopados e decorados apresentaram maiores valores de carga transferida para o gás (valores mais negativos). Observamos, também, que, nas nanogaiolas modificadas com Zn, a carga elétrica é transferida do gás para a gaiola é residual o que corrobora a fraca interação gaiola/gás (vide Figura 7.2). Comportamento semelhante é observado nos sistemas com MT encapsulado, com exceção do sistema  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$ , que apresenta maior carga sobre o gás ( $Q = -0,45 |e|$ ) e o único onde a carga é transferida da gaiola para o gás, o que sugere uma forte interação adsorvente/substrato. Tal interação está de acordo com os valores de distância de ligação gaiola/gás, onde o  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-N}_2\text{O}$  apresenta a menor distância ( $d = 1,56 \text{ \AA}$ ) dentre todas as interações (Figura 7.3b). A variação da energia livre de Gibbs, antes e após a interação do  $\text{N}_2\text{O}$ , foi calculada (Figura 7.3d) e indica a espontaneidade da adsorção do  $\text{N}_2\text{O}$ . Os valores mostram que as adsorções do gás nas nanogaiolas  $\text{Mn@B}_{12}\text{N}_{12}$ ,  $\text{Fe@B}_{12}\text{N}_{12}$  e  $\text{MnB}_{11}\text{N}_{12}$  não são processos espontâneos ( $\Delta G_{ads} > 0$ ), assim como no  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  isolado e nos sistemas encapsulados. Cabe ainda observar, que os sistemas dopados  $\text{B}_{12}\text{N}_{11}\text{MT-N}_2\text{O}$  apresentam maiores valores (mais negativos) de  $\Delta G_{ads}$  da série e que o sistema  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-N}_2\text{O}$  onde ocorre a adsorção espontânea do gás.

A análise de transferência de carga fracionada ( $\Delta N$ ), foi desenvolvida neste capítulo para verificar o sentido do fluxo de elétrons durante a adsorção do gás, como aplicada por Kaviani, Shahab e Sheikhi (2021). Na Tabela 7.1 são mostrados os valores de  $\Delta N$  para a interação gaiola/gás. Valores negativos apontam que o fluxo de carga ocorre do gás para a nanogaiola e valores positivos indicam o fluxo contrário (da gaiola para o gás). Os resultados mostram que o fluxo preferencial de transferência de carga ocorre da nanogaiola para a molécula de  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\Delta N > 0$ ). Os resultados de  $\Delta N$ , que são calculados em função dos FMOs, estão em acordo com os valores de carga do gás após a adsorção na superfície da gaiola, mostrados na Figura 7.3c. As cargas apresentam valores predominantemente negativos, reforçando o sentido prioritário de transferência de densidade eletrônica, que ocorre da gaiola para o gás.

**Figura 7.3** - Momento dipolo (DM/Debye), variação da energia de Gibbs ( $\Delta G_{ads}/eV$ ), Carga do  $N_2O$  (Mulliken |e|) e distância gaiola/gás (d/Å) do  $B_{12}N_{12}$  puro e modificado após adsorção.



Para investigar o potencial de aplicação das nanogaiolas como materiais para aplicação como sensor para detecção do gás  $N_2O$ , os valores de  $E_H$ ,  $E_L$ ,  $E_{gap}$ ,  $\Delta E_{gap}$  (para a melhor sensibilidade calculada) e  $E_{ads}$  de todos os sistemas estudados após interação com óxido nitroso estão resumidos na Tabela 7.2. Uma visão mais detalhada das mudanças no gap de energia para todas as nanogaiolas é obtida no APÊNDICE L, com o resultado completo de energia dos FMOs  $\alpha$  e  $\beta$  para os sistemas que apresentaram camada aberta. Observou-se claramente que as energias dos orbitais HOMO e LUMO foram alteradas após a interação com o  $N_2O$ , esta mudança refletiu diretamente na variação do  $E_{gap}$ . Os resultados mostraram que o gap do  $B_{12}N_{12}$  foi reduzido para 6,54 eV após a adsorção do  $N_2O$ , o que corresponde a uma variação de apenas 4,89 %. Esta variação indica que o  $B_{12}N_{12}$  é pouco sensível a presença do gás e interage fracamente com o mesmo, com energia de adsorção relativamente baixa ( $E_{ads} = -0,14$  eV), sugerindo a ocorrência de fisissorção ( $E_{ads} > -0,3$  eV) (Fan et al., 2020a; Kaewmaraya et al., 2021) com fraca interação. Resultados semelhantes de energia de adsorção do  $B_{12}N_{12}$  foram reportados por Ammar, Badran e Eid (2020) para a interação com CO, NO e  $NH_3$  ( $E_{ads} = -0,09$ ,  $-0,11$  e  $-0,24$  eV, respectivamente) e por Baei (2013b) para a adsorção de  $N_2O$  ( $E_{ads} = -0,087$  eV). A baixa sensibilidade e a baixa energia de adsorção, impede a aplicação do  $B_{12}N_{12}$  como sensor químico do gás  $N_2O$ .

**Tabela 7.1** - Valores de análise de transferência de carga fracionada ( $\Delta N$ ).

MT	MTB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> MT	MT@b <sub>64</sub>	MT@b <sub>66</sub>	MT@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>
Sc	0,03	0,18	0,16	0,21	0,30
Ti	0,03	0,13	0,25	0,25	0,28
V	0,03	0,14	0,15	0,21	0,27
Cr	0,02	0,09	0,15	0,14	0,26
Mn	-0,02	-0,01	0,14	0,14	0,24
Fe	0,05	0,05	0,20	0,11	0,21
Co	-0,05	0,09	0,24	0,25	0,34
Ni	-0,15	0,20	0,11	0,25	0,21
Cu	-0,19	0,18	0,26	0,27	0,36
Zn	0,01	0,16	0,11	0,11	0,38

Fonte: Autoria própria, 2024.

Entretanto, os sistemas modificados, após a adsorção do N<sub>2</sub>O, apresentaram uma variação de  $E_{\text{gap}}$  na faixa de 0,01 – 1,95 eV. O que está relacionado com a grande variação da sensibilidade da nanogaiola ao gás provocada pela modificação do gaiola com MT. No que se refere a sensibilidade das nanogaiolas modificadas ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ) frente à molécula do óxido nitroso, a nanogaiola menos sensível foi o Ti@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> ( $\Delta E_{\text{gap}} = 0,17\%$ ), enquanto as nanogaiolas Sc@b<sub>66</sub>, TiB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, VB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, MnB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> e Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> experimentaram elevada sensibilidade ao gás ( $\Delta E_{\text{gap}} = 60,91, 64,30, 63,13, 54,86$  e  $72,32\%$ , respectivamente). O ganho significativo de sensibilidade para detecção do gás quando comparado com o B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> isolado justifica a modificação da nanogaiola com o MT. A nanogaiola Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> foi também reportada em um trabalho prévio como melhor material para detecção do gás NO (Sousa et al., 2023). Finalmente, a partir da análise dos resultados de mudança do  $E_{\text{gap}}$ , pode-se inferir que o sistema Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> pode ser usado como sensor para detecção gás N<sub>2</sub>O, pois apresentou maior sensibilidade quando comparado com os demais 50 nanogaiolas estudados: o B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> puro e as gaiolas formadas com os 10 MT em cinco diferentes configurações.

**Tabela 7.2** - Valores de Energia do HOMO ( $E_H$ ), energia do LUMO ( $E_L$ ), gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ), sensibilidade ( $\Delta E_{gap}$ ) e energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) calculados para a interação do gás  $N_2O$  com  $B_{12}N_{12}$  e as nanogaiolas modificadas com MT.

Sistemas	$E_H$ (eV)	$E_L$ (eV)	$E_{gap}$ (eV)	$\Delta E_{gap}$ (%)	$E_{ads}$ (eV)	$E_H$ (eV)	$E_L$ (eV)	$E_{gap}$ (eV)	$\Delta E_{gap}$ (%)	$E_{ads}$ (eV)
$B_{12}N_{12}-N_2O$	-7,53	-0,99	6,54	4,89	-0,14					
			Sc					Fe		
MTB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -N <sub>2</sub> O	-6,51	-3,18	3,32	21,93	-0,59	-6,48	-2,35	4,13	7,44	-0,49
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> MT-N <sub>2</sub> O	-4,89	-2,37	2,52	3,16	-0,45	-7,07	-2,73	4,35	6,72	-5,97
MT@b <sub>64</sub> -N <sub>2</sub> O	-7,29	-2,54	4,75	51,83	-5,07	-5,63	-1,98	3,64	31,79	-0,70
MT@b <sub>66</sub> -N <sub>2</sub> O	-7,12	-3,02	4,10	60,91	-4,93	-6,02	-2,39	3,63	6,59	-0,72
MT@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -N <sub>2</sub> O	-4,10	-2,16	1,94	1,06	-0,14	-4,75	-1,88	2,87	40,51	1,16
			Ti					Co		
MTB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -N <sub>2</sub> O	-7,23	-5,41	1,82	64,30	-2,85	-6,78	-3,01	3,77	2,79	-0,35
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> MT-N <sub>2</sub> O	-5,89	-2,78	3,11	6,62	-5,28	-6,10	-2,33	3,77	4,74	-0,43
MT@b <sub>64</sub> -N <sub>2</sub> O	-5,60	-2,42	3,17	23,74	-1,54	-6,64	-2,85	3,80	22,86	-5,34
MT@b <sub>66</sub> -N <sub>2</sub> O	-5,62	-2,44	3,18	15,02	-1,41	-5,31	-1,61	3,70	13,81	-0,67
MT@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -N <sub>2</sub> O	-4,59	-1,55	3,04	0,17	-0,13	-4,29	-1,25	3,04	3,18	-0,14
			V					Ni		
MTB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -N <sub>2</sub> O	-7,21	-5,37	1,84	63,13	-2,85	-6,53	-4,23	2,30	2,83	-0,32
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> MT-N <sub>2</sub> O	-6,01	-3,10	2,92	4,07	-7,00	-4,56	-2,17	2,40	5,13	-0,31
MT@b <sub>64</sub> -N <sub>2</sub> O-N <sub>2</sub> O	-6,10	-2,94	3,16	10,64	-0,90	-6,05	-2,08	3,98	24,88	-1,19
MT@b <sub>66</sub> -N <sub>2</sub> O	-5,91	-2,81	3,10	8,89	-0,90	-5,24	-1,67	3,57	8,92	-0,65
MT@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -N <sub>2</sub> O	-4,83	-1,36	3,47	0,52	-0,13	-5,77	-1,04	4,73	2,95	-0,14
			Cr					Cu		
MTB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -N <sub>2</sub> O	-6,96	-2,15	4,81	2,72	-0,48	-6,68	-4,45	2,23	8,74	-0,35
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> MT-N <sub>2</sub> O	-6,46	-2,94	3,52	6,31	-6,12	-4,86	-2,17	2,69	2,70	-0,19
MT@b <sub>64</sub> -N <sub>2</sub> O	-5,52	-2,36	3,16	11,98	-0,83	-5,10	-1,65	3,45	13,22	-0,72
MT@b <sub>66</sub> -N <sub>2</sub> O	-5,61	-2,14	3,47	15,99	-0,89	-5,20	-1,62	3,58	14,75	-0,27
MT@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -N <sub>2</sub> O	-4,92	-1,41	3,51	0,35	-0,13	-6,44	-1,77	4,67	72,32	-0,93
			Mn					Zn		
MTB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -N <sub>2</sub> O	-6,70	-4,66	2,04	54,86	0,68	-6,80	-2,33	4,47	5,00	-0,37
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> MT-N <sub>2</sub> O	-5,96	-3,03	2,93	32,30	-6,23	-4,90	-2,23	2,67	7,26	-0,30
MT@b <sub>64</sub> -N <sub>2</sub> O	-6,56	-2,68	3,88	30,18	-0,54	-6,29	-1,84	4,46	1,40	-0,13
MT@b <sub>66</sub> -N <sub>2</sub> O	-6,02	-2,56	3,46	15,88	-0,51	-6,21	-1,80	4,41	2,32	-0,11
MT@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -N <sub>2</sub> O	-4,71	-1,45	3,25	22,94	0,30	-3,65	-1,68	1,97	9,07	-0,16

## 7.2 Tempo de recuperação

Outro parâmetro calculado e importante para determinar a possibilidade dos sistemas serem utilizados como material para sensores, refere-se ao tempo de recuperação ( $\tau$ ). Uma vez que a dessorção é o processo inverso da adsorção, o valor da  $E_{\text{ads}}$  é assumido como sendo igual à barreira de energia ( $E_{\text{atv}}$ ) da dessorção. Em um estudo baseado em nanotubo de carbono para sensor de  $\text{NO}_2$ , Peng *et al.* (2004) mostraram que para faixa de energia de adsorção entre -0,34 a -0,79 eV, o tempo de recuperação varia entre 5  $\mu\text{s}$  e 16 s, enquanto para uma  $E_{\text{ads}}$  maior que -1 eV, o tempo de recuperação é superior a 12 h.

Desta forma, analisando-se a  $E_{\text{ads}}$  das nanogaiolas que apresentaram melhores sensibilidades ao gás (superiores a 60%), verificou-se que os sistemas  $\text{Sc@b}_{66}$ ,  $\text{TiB}_{11}\text{N}_{12}$  e  $\text{VB}_{11}\text{N}_{12}$  apresentaram valor de energia de adsorção muito grande ( $E_{\text{ads}} = -4,93, -2,85$  e  $-2,85$  eV, respectivamente), estabelecendo uma adsorção química gaiola  $\text{N}_2\text{O}$  muito intensa, o que exige um tempo de recuperação bastante elevado (superior a 12 horas), que impede o reuso e inviabiliza a aplicação em sensor de gás para  $\text{N}_2\text{O}$ . De modo oposto, o sistema  $\text{MnB}_{11}\text{N}_{12}$  registra uma adsorção muito fraca e com valor positivo ( $E_{\text{ads}} = 0,68$  eV), o que leva à dessorção espontânea do gás ( $\tau = 3,2 \times 10^{-26}$  s). Entretanto, o  $\text{N}_2\text{O}$  adsorve na superfície da nanogaiola  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$  com uma força moderada ( $E_{\text{ads}} = -0,93$  eV), registrando um tempo de recuperação de 51,9 s.

Para aplicações em sensores de gás, o tempo de recuperação de 51,9 s é um tempo adequado (Kaewmaraya *et al.*, 2021; Silva; Varela Júnior, 2023), mostrando uma interação de intensidade moderada e impede a dessorção espontânea de gás à temperatura ambiente. Portanto, os dados mostram que a nanogaiola  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$  é um material promissor como sensor de resposta rápida para o gás  $\text{N}_2\text{O}$ . No entanto, para melhor explorar a variação no tempo de recuperação no sistema, em cálculos adicionais foram utilizadas três diferentes frequências de tentativa ( $1,0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  (infravermelho),  $5,2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  (luz amarela) e  $1,0 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$  (ultravioleta)) e três diferentes temperaturas (298,15, 398,15 e 498,15 K) (Celaya *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2024). Os tempos de recuperação calculados para  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-N}_2\text{O}$  estavam na faixa de 0,25  $\mu\text{s}$  a 1,44 h para diferentes frequências e temperaturas, como mostrado na Tabela 7.3. Confirmamos que, a 298,15 K e sob luz visível, o tempo de recuperação da nanogaiola  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$  apresenta um bom resultado para aplicações como sensor de  $\text{N}_2\text{O}$ . Entretanto, utilizando a luz ultravioleta ou aumentando a temperatura o tempo de recuperação pode ser diminuído.

**Tabela 7.3** - Valores calculados do tempo de recuperação ( $\tau$ ) do gás  $N_2O$  adsorvido na nanogaiola de  $Cu@B_{12}N_{12}$  para três diferentes temperaturas e frequências de tentativa.

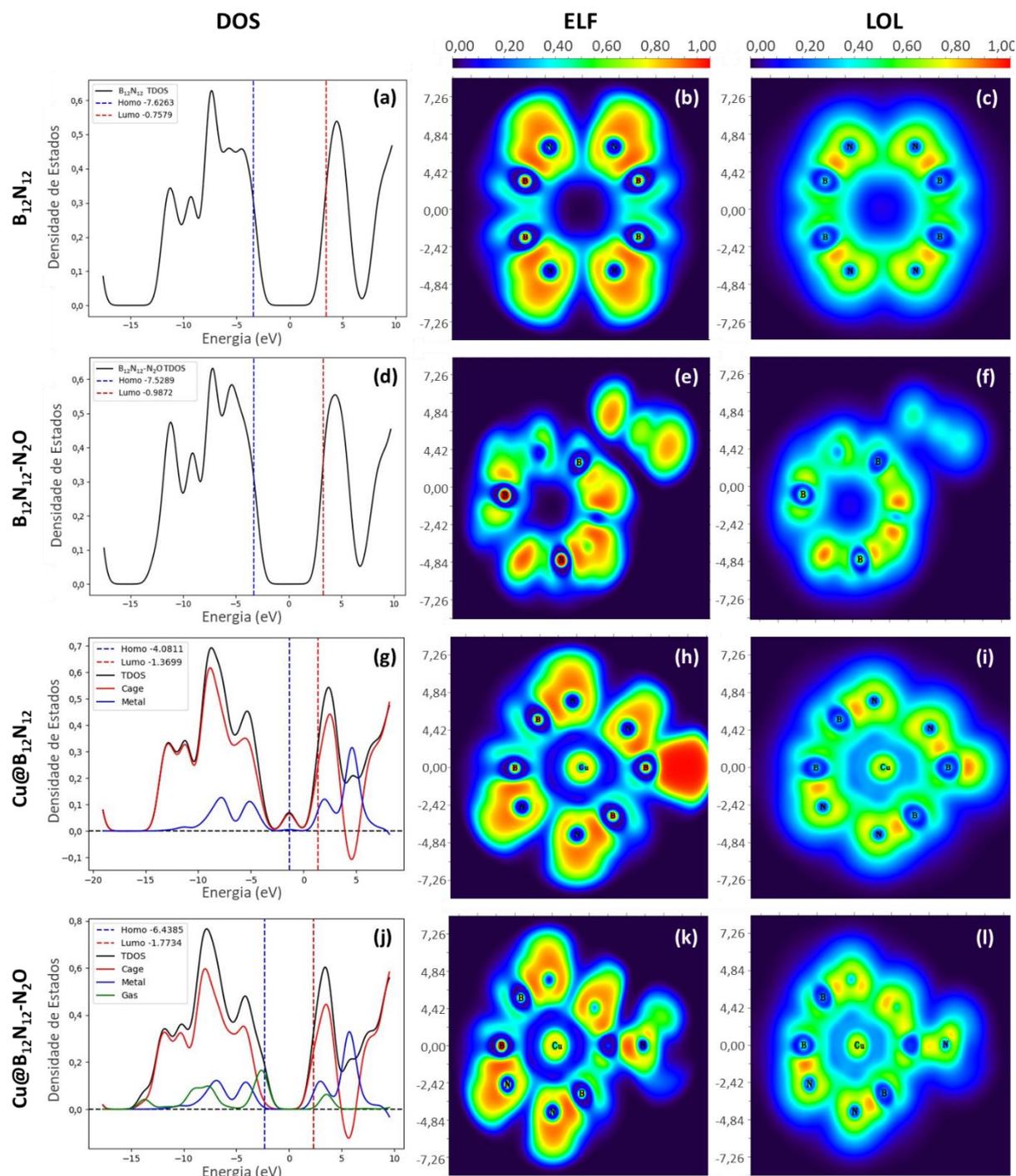
Luz	$(s^{-1})$	Tempo de Recuperação		
		298,15 K	398,15 K	498,15 K
Infravermelha	$1,0 \times 10^{12}$	1,44 h	0,59 s	2,55 ms
Amarela	$5,2 \times 10^{14}$	51,93 s	5,87 ms	25,46 $\mu s$
Ultravioleta	$1,0 \times 10^{16}$	0,52 s	0,06 ms	0,25 $\mu s$

Fonte: Autoria própria, 2024.

### 7.3 Análise DOS, ELF, LOL e MEP

Para investigar a fundo a sensibilidade superior do  $Cu@B_{12}N_{12}$  pelo  $N_2O$ , as propriedades eletrônicas e a natureza da adsorção do gás na superfície da nanogaiola, os espectros de densidade de estado (DOS), análises de função de localização de elétrons (ELF) e localizador orbital localizado (LOL) para as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  e  $Cu@B_{12}N_{12}$  antes e após a adsorção do gás foram executadas e são mostradas na Figura 7.4. Os valores de energia (E) nos gráficos DOS são normalizados pelo Nível de Fermi ( $E_F$ ) de cada sistema ( $E - E_F$ ). Os resultados da análise DOS mostraram que a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  isolada apresenta energia do HOMO ( $E_H = -7,62$  eV) e energia do LUMO ( $E_L = -0,75$  eV) (a). A adsorção do gás provoca uma leve desestabilização do HOMO (-7,52 eV) e uma leve estabilização do LUMO (-0,98 eV), reduzindo o gap do sistema para 6,54 eV (d). O DOS do  $Cu@B_{12}N_{12}$  mostra que a interação com o metal Cu, desestabiliza significativamente o HOMO (-4,08 eV), bem como estabiliza o LUMO (-1,37 eV), condensando os FMOs e reduzindo o gap de energia ( $E_{gap} = 2,71$  eV). Analisando a Figura 7.4, observa-se que o cobre possui maior contribuição que o  $B_{12}N_{12}$  para formação do HOMO. Ao passo que, para formação do LUMO, a maior contribuição é do  $B_{12}N_{12}$ . A esse respeito, o sistema em que o metal apresenta maior contribuição para formação do HOMO, também apresenta maior efeito de retrodoação ao adsorver o gás (Silva; Varela Júnior, 2024). Este princípio justifica a maior carga adquirida pelo  $N_2O$  na interação com  $Cu@B_{12}N_{12}$  (vide Figura 7.3c). Por fim, o DOS da adsorção do gás na nanogaiola modificada, ilustrado na Figura 7.4j, mostra que a estabilização do sistema ocorre após a adsorção do gás, com o aumento do  $E_{gap}$ , que é causado pela forte diminuição na energia do HOMO, que é formado pela contribuição predominante do  $N_2O$  e não mais do metal.

**Figura 7.4** - Gráficos DOS, ELF e LOL para os nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  e  $Cu@B_{12}N_{12}$  antes e após a adsorção do  $N_2O$ .



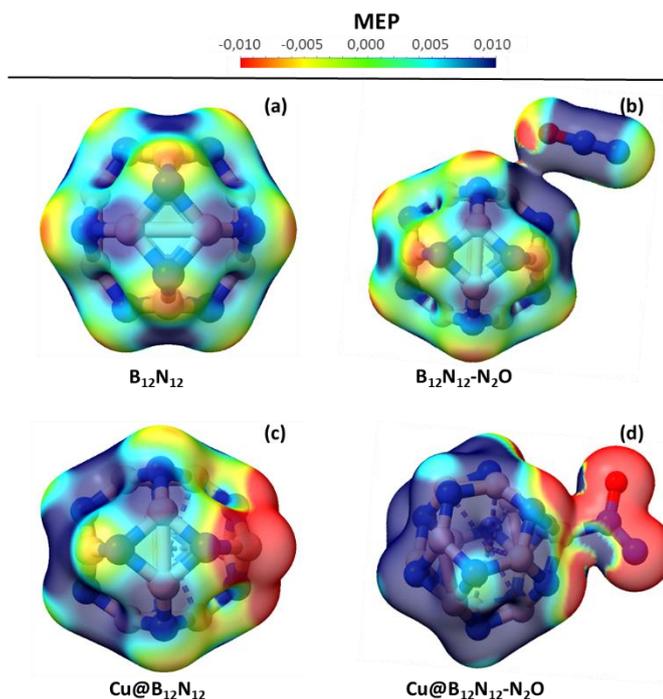
Fonte: Autoria própria, 2024.

O ELF e LOL são as medidas do grau de localização do elétron (alto e baixo). Os parâmetros ELF e LOL indicam localização completa (ligação covalente) e baixa densidade de carga (ligação não covalente), respectivamente. Os resultados mostraram, para o  $B_{12}N_{12}$  isolado, uma distribuição de densidade de carga uniforme entre os átomos de B e entre os átomos de N, com maior densidade em torno dos átomos de N quando comparados com os

átomos de B da nanogaiolas (b). Contudo, com o encapsulamento do metal cobre no interior da gaiola, observa-se a formação de uma região de maior densidade de elétrons sobre um dos átomos de B da nanogaiola, este adquire uma carga mais negativa que é visualizada na ELF (Figura 7.4h). Este mesmo átomo B corresponde ao sítio onde ocorre a adsorção do N<sub>2</sub>O. Os parâmetros ELF e LOL mostram que para o B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, não há uma interação covalente entre o gás e a nanogaiola (e, f). Por outro lado, na adsorção do N<sub>2</sub>O sobre o Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, observa-se uma interação eletrostática equivalente a uma ligação covalente polar de baixa intensidade (k, l), devido aos valores obtidos entre 0,40 e 0,60 no ELF e LOL, o que pode corroborar com os resultados de energia de adsorção observados, justificando a melhor adsorção do gás na superfície da nanogaiolas Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> em comparação com a gaiola pura.

O potencial eletrostático molecular (MEP) representa a distribuição de densidade eletrônica sobre moléculas nas quais a região de ambiente catiônico (positiva) é representada nas cores azuis, enquanto a região de maior densidade de cargas eletrônicas (negativa) é indicada na cor vermelha. Na Figura 7.5, o MEP do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> isolado (a) confirma que o acúmulo de elétrons ocorre em torno do átomo N e a menor densidade de elétrons ocorre em torno dos átomos B. Com a aproximação da molécula do gás N<sub>2</sub>O, observa-se a formação de uma região positiva no B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> (b), do lado em que o átomo de O do gás se aproxima. Entretanto, no sistema Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> (c) foi observado a redução da simetria de distribuição de carga na nanogaiola, com a formação de uma região com elevada densidade eletrônica sobre um dos átomos de B, corroborando ao observado no ELF e LOL. Esta característica está de acordo com o elevado momento dipolo da nanogaiola, que apresenta o maior valor dentre as nanogaiolas com MT encapsulado ( $\overline{DM} = 2,88$  Debye). Além disso, o MEP do sistema Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-N<sub>2</sub>O (d) mostra a redução de densidade de elétrons no nanogaiola (cor azul) e o aumento da densidade eletrônica (cor vermelha) sobre a molécula do gás, corroborando, mais uma vez, o elevado valor de  $\overline{DM}$  observado após a adsorção (Figura 7.3a) e confirmando a previsão de transferência de carga da gaiola para o gás a partir dos dados de  $\Delta N$ . Destaca-se que o MEP do Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-N<sub>2</sub>O ilustra com clareza a maior transferência de carga do gaiola para o N<sub>2</sub>O observada dentre os sistemas encapsulados. Indicando, assim, a ocorrência de forte retrodoação no sistema e justificando a mais elevada sensibilidade da gaiola pelo gás. Portanto, os resultados de DOS, ELF, LOL e MEP reforçam que a modificação do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> com cobre produz uma nanogaiola que frente à molécula N<sub>2</sub>O apresenta maior sensibilidade, adsorção química moderada, maior estabilidade termodinâmica, maior transferência de carga e potencial para aplicação como sensor.

**Figura 7.5** - Mapa de potencial eletrostático molecular (MEP) para os nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  e  $Cu@B_{12}N_{12}$  antes e após a adsorção do gás  $N_2O$ .



Fonte: Autoria própria, 2024.

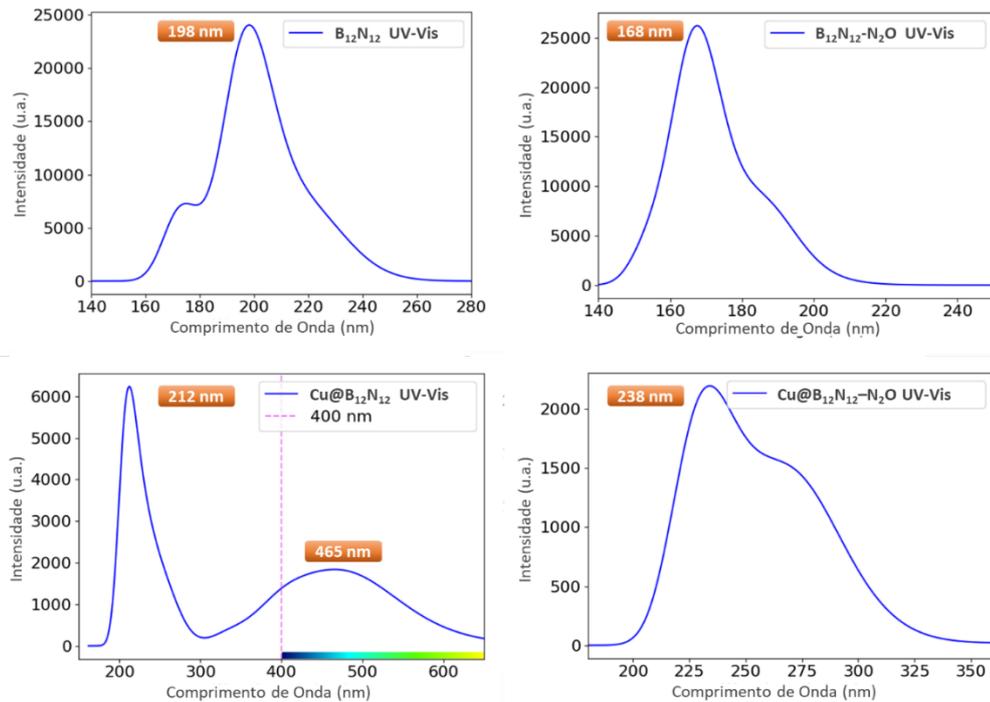
#### 7.4 Espectroscopia UV-Vis

Para investigar as propriedades ópticas e a potencial aplicação das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  e  $Cu@B_{12}N_{12}$  como sensores ópticos para detecção do gás  $N_2O$ , realizamos a análise das transições eletrônicas e espectro UV-Vis das nanogaiolas utilizando cálculos TD-DFT (SOUSA et al., 2024), conforme mostrado na Figura 7.6. No que diz respeito à atividade óptica do  $B_{12}N_{12}$  isolado, observamos que seu pico máximo de absorção ( $\lambda_{max}$ ) ocorre em 198 nm e esse resultado está em concordância com valores reportados na literatura (Ayub et al., 2023; Ravan; Jafari, 2019). Diferentemente do  $B_{12}N_{12}$ , cujo sinal óptico se manifesta exclusivamente em frequências do ultravioleta, o  $Cu@B_{12}N_{12}$  possui atividade óptica também na região visível, apresentando dois picos de absorção ( $\lambda_{max}$ ) em 212 nm e em 465 nm. O que indica que a modificação da gaiola com MT produz mudanças em suas características ópticas.

Os resultados da análise do UV-Vis mostram um deslocamento do pico máximo de absorção do  $B_{12}N_{12}$  para 168 nm após a interação com o gás. Por outro lado, a nanogaiola  $Cu@B_{12}N_{12}$  ocorre um deslocamento do pico máximo de adsorção da região de luz visível para do ultravioleta (238 nm). Estes resultados indicam que tanto a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  isolada quanto encapsulada com cobre apresentam sensibilidade óptica ao gás  $N_2O$ , apontando uma

característica passível de ser explorada em aplicações de sensoriamento óptico do óxido nitroso no ambiente.

**Figura 7.6** - Espectro UV-Vis para as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  e  $Cu@B_{12}N_{12}$  antes e após a adsorção do gás  $N_2O$ .



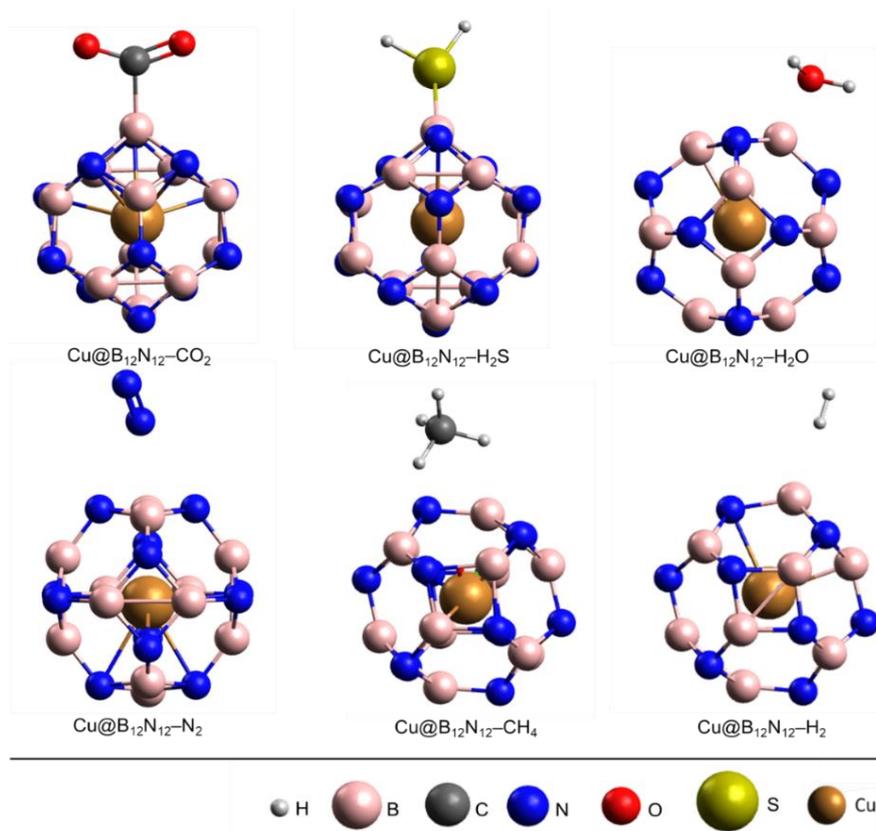
Fonte: Autoria própria, 2024.

## 7.5 Estudo de Adsorção dos Gases Interferentes

Para avaliar a seletividade da nanogaiola  $Cu@B_{12}N_{12}$  na detecção do  $N_2O$ , no mesmo nível de teoria, investigou-se a adsorção de outros gases como:  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  e  $H_2$  na gaiola e as estruturas otimizadas são mostradas na Figura 7.7.

São mostrados na Tabela 7.4, os resultados de energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), a sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ), a carga do gás ( $Q_{CT}$ ) e a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ), para a adsorção dos gases interferentes na nanogaiola  $Cu@B_{12}N_{12}$ . Os dados mostram que a nanogaiola é mais sensível ao gás óxido nitroso em comparação com os outros gases estudados ( $\Delta E_{gap} = 72,32\%$ ), indicando que o  $N_2O$  é preferencialmente detectado pelo  $Cu@B_{12}N_{12}$ . A energia de adsorção calculada indica que as moléculas dos gases  $CH_4$ ,  $H_2$  e  $N_2$  são fisicamente adsorvidas em  $Cu@B_{12}N_{12}$  (apresentando valores de  $E_{ads} < -0,3$  eV).

**Figura 7.7** – Estruturas otimizadas dos gases interferentes CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> adsorvidos na nanogaiola Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Observamos que a transferência de carga nos sistemas Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-CH<sub>4</sub>, Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-N<sub>2</sub> e Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-H<sub>2</sub>O, ocorre do gás para a nanogaiola, uma vez que os valores de carga dos gases são positivos, apontando um efeito predominante de  $\sigma$ -doação na interação gaiola\gás. Por outro lado, nos demais sistemas, os gases apresentaram carga negativa, o que indica que a transferência de carga ocorre da gaiola para o gás, sugerindo maior ocorrência de retrodoação de carga nas interações. Observamos, também, que, a maior transferência de carga registrada ocorre do N<sub>2</sub>O para a molécula (-0,45) e que, dentre os gases testados, a adsorção H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub> não ocorrem espontaneamente ( $\Delta G > 0$ ).

Para a interação do Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> com o N<sub>2</sub>O e os gases interferentes, foram também calculadas a sensibilidade ( $S$ ), segundo a Equação 7.8, que indica o quanto o sistema é hábil em detectar o gás, e a seletividade ( $\kappa$ ), dado pelo coeficiente de seletividade (Equação 7.9), que está relacionada à capacidade da nanogaiola de diferenciar os gases. Vale ressaltar que quanto maior for o coeficiente de seletividade, maior será a diferenciação entre os gases. Os dados de sensibilidade e seletividade mostram que a nanogaiola Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> é mais sensível ao gás óxido nítrico e que foi possível diferenciar o N<sub>2</sub>O de todos os gases interferentes. Além disso,

observou-se e que o maior coeficiente de seletividade foi para o par N<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> e o menor para o par N<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>, indicando que o N<sub>2</sub>O pode ser detectado seletivamente pelo sistema Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>.

**Tabela 7.4** - Valores de energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), tempo de recuperação ( $\tau$ ), sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ), carga do N<sub>2</sub>O  $Q_{CT}$  – *Cargas de Mulliken* e variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ), além da sensibilidade ( $S$ ) e o coeficiente de seletividade ( $\kappa$ ) calculados para a interação dos gases N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> com Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>.

Sistemas	$E_{ads}$ / eV	$\tau$	$\Delta E_{gap}$ / %	$Q_{CT}$ /  e	$\Delta G_{ads}$ / eV	S	$\kappa$
Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -N <sub>2</sub> O	-0,93	52 s	72,32 <sup>a</sup>	-0,45	-0,75	3,63 x 10 <sup>16</sup>	-
Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -CO <sub>2</sub>	-0,53	9,04 s	62,73 <sup>a</sup>	-0,34	-0,38	2,31 x 10 <sup>14</sup>	157
Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -H <sub>2</sub> S	-0,35	8,21 ns	2,18 <sup>b</sup>	-0,13	-0,13	9,63	3,77 x 10 <sup>15</sup>
Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -H <sub>2</sub> O	-0,66	1,42 ms	1,58 <sup>a</sup>	0,26	-0,56	1,30	2,79 x 10 <sup>16</sup>
Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -N <sub>2</sub>	2,75	< 1,0 fs	1,57 <sup>a</sup>	0,03	0,22	1,29	2,83 x 10 <sup>16</sup>
Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -CH <sub>4</sub>	-0,09	331,7 fs	1,48 <sup>a</sup>	0,01	0,21	1,18	3,09 x 10 <sup>16</sup>
Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -H <sub>2</sub>	-0,05	69,9 fs	1,11 <sup>a</sup>	-0,03	0,24	0,79	4,58 x 10 <sup>16</sup>

Fonte: Autoria própria, 2024.

## 7.6 Estudo da Função Trabalho

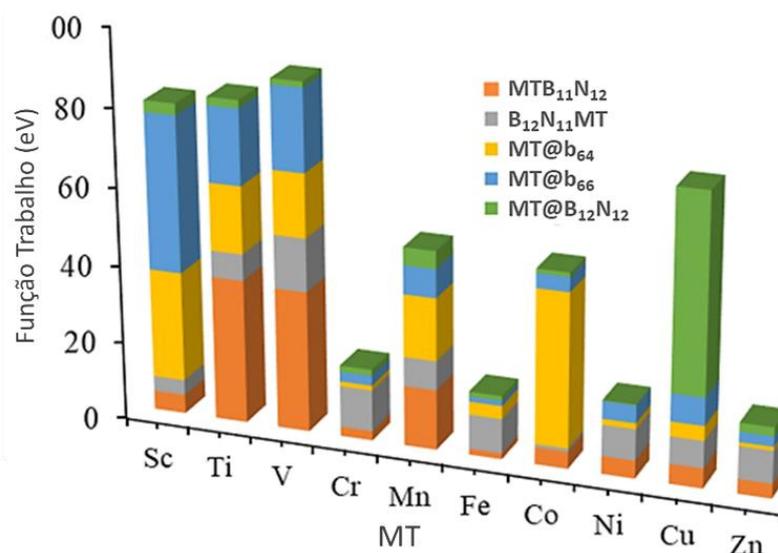
Outra característica analisada para os sistemas estudados foi a possível aplicação como sensor do tipo função de trabalho ( $\Phi$ ). Essa aplicação depende da condutividade elétrica e da densidade de corrente. A variação na função trabalho ( $\Delta\Phi$ ) pode ser associada experimentalmente como resultado da mudança na densidade de corrente eletrônica ( $j$ ), de acordo com a Equação 7.11. O valor da variação da função trabalho ( $\Delta\Phi$ ) foi calculado com base nos FMOs dos sistemas antes e após a interação com o gás, e os resultados obtidos foram plotados na Figura 7.8.

O valor calculado da variação de função trabalho do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> isolado frente a adsorção do gás N<sub>2</sub>O foi 1,54 %. Observou-se uma variação significativa nos valores da função de trabalho para os sistemas modificados com MT em comparação com a gaiola isolado, variando no intervalo de 0,88 a 50,65 %. O menor valor de função trabalho foi registrado para a nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Co e o sistemas que apresentaram melhores valores para função trabalho foram Sc@b<sub>66</sub> ( $\Phi = 40,25$  %), Co@b<sub>64</sub> ( $\Phi = 39,53$  %) e também o Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> ( $\Phi = 50,65$  %). O que indica que a presença de N<sub>2</sub>O pode ser detectada mediante a mudança na densidade de corrente eletrônica para todos estes sistemas. No entanto, a nanogaiola Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> é mais sensível que as outras, com uma variação superior a 50 %.

Para investigar o grau de seletividade da nanogaiola Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> frente gás N<sub>2</sub>O frente aos demais gases testados, procedeu-se adicionalmente o estudo da função trabalho para os

gases interferentes, assim como os cálculos da seletividade  $S_j$ , baseada na densidade de corrente (j) e o coeficiente de seletividade para estes. Os resultados obtidos foram comparados com a função trabalho calculada para o  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$ , como mostrado na Figura 7.8. A gaiola  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$  apresenta variação de função trabalho de 50 % ao adsorver o  $\text{N}_2\text{O}$  e variação de 45,2, 29,9, 21,3, 3,2, 1,5 e 0,5 % ao adsorver os gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ , respectivamente. Os dados mostraram que o  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$  aplicado como sensor de função trabalho mostra-se ineficiente para a detecção dos gases  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$ . Por outro lado, pode seletivamente diferenciar o gás óxido nitroso dos demais gases interferentes testados, mostrando-se apto para aplicação como material para sensoriamento seletivo, via sensor do tipo função trabalho, para detecção do gás  $\text{N}_2\text{O}$ .

**Figura 7.8** – Valores de Função Trabalho calculados para a interação do gás  $\text{N}_2\text{O}$  com os nanogaiolas de  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  modificados com MT nas cinco configurações testadas.



**Figura 7.9** – Valores da seletividade de Função Trabalho ( $S_j$ ), coeficiente de seletividade ( $\kappa$ ) e variação de Função Trabalho ( $\Delta\Phi / \%$ ) calculados para a interação do gás  $\text{N}_2\text{O}$  e gases interferentes  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$  com o nanogaiola  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$ .

Systema	$S_j$	$\kappa$	$\Delta\Phi / \%$
$\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-N}_2\text{O}$	$1,72 \times 10^{23}$	-	50,4
$\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-CO}_2$	$7,40 \times 10^{20}$	232	45,2
$\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-H}_2\text{S}$	$6,24 \times 10^{13}$	$2,76 \times 10^9$	29,9
$\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-H}_2\text{O}$	$6,56 \times 10^9$	$2,62 \times 10^{13}$	21,3
$\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-N}_2$	29,00	$5,92 \times 10^{21}$	3,2
$\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-CH}_4$	79,30	$2,17 \times 10^{23}$	1,5
$\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-H}_2$	3,74	$4,59 \times 10^{22}$	0,5

## 7.7 Estudo de Dinâmica Molecular

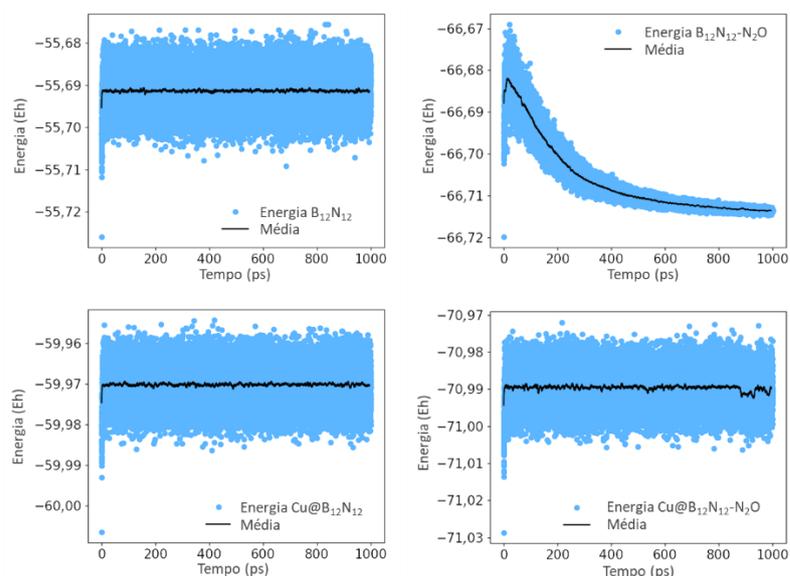
Para avaliar a estabilidade do  $B_{12}N_{12}$  puro e encapsulado com cobre antes e após a interação dos mesmos com gás  $N_2O$ , procedeu-se uma simulação de dinâmica molecular quântica (DM) com tempo de 1 ns e os resultados são plotados nos gráficos da Figura 7.10. A análise de DM revela que as nanogaiolas isoladas ( $B_{12}N_{12}$  e  $Cu@B_{12}N_{12}$ ) são estáveis (ASUNDI et al., 2023) e mantiveram-se inalterado durante todo o tempo de dinâmica. É importante ressaltar que, a escala de tempo de 1 ns aqui empregada, é significativamente grande para uma DM convencional, sendo superior ao aplicado em trabalhos anteriores (Celaya et al., 2021; Pakravan; Siadati, 2020). Portanto, deve ser suficiente para a visualização de possíveis alterações de configuração nas estruturas analisadas. Em relação ao estudo dinâmico da interação entre o  $B_{12}N_{12}$  e o gás  $N_2O$ , observa-se o deslocamento livre da molécula do gás em torno da gaiola e o progressivo afastamento da mesma, o que é representado graficamente por uma queda gradual na energia do sistema. A não retenção do  $N_2O$  na superfície da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  durante a DM, corrobora as características observadas, no que se refere à baixa sensibilidade eletrônica gaiola/gás ( $\Delta E_{gap} = 4,89 \%$ ), a adsorção puramente física com fraca interação ( $E_{ads} = -0,14$  eV) e a ausência de uma interação covalente forte entre o  $B_{12}N_{12}$  e o  $N_2O$  ilustrada pelas análises ELF e LOL.

Quanto ao comportamento do sistema  $Cu@B_{12}N_{12}-N_2O$  observado durante a DM, observa-se que o conjunto se mantém íntegro e o gás permanece adsorvido no  $B_{12}N_{12}$  durante os 40 mil passos de DM. As pequenas variações de energia observadas no gráfico de DM correspondem a ajustes da geometria do nanogaiolas e a rotações da molécula do  $N_2O$ . Os resultados da DM indicam que o sistema é estável e o  $N_2O$  se liga moderadamente ao  $Cu@B_{12}N_{12}$ , com elevada sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap} = 72,32 \%$ ) e adsorção ( $E_{ads} = -0,93$  eV) via forte interação covalente, corroborada pelas análises ELF e LOL.

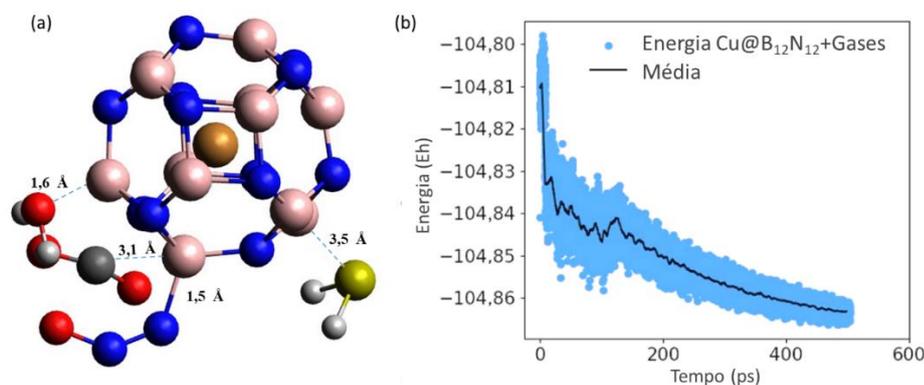
Uma análise de dinâmica molecular com a nanogaiola  $Cu@B_{12}N_{12}$  rodeada das moléculas interferentes e do  $N_2O$  (Figura 7.11 (a)) foi executado com duração de 500 ps e intervalo de integração 25 fs para avaliar a preferência de interação entre os gases e a gaiola. Durante a dinâmica, os gases  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  e a água não se ligam à gaiola, dentre estes, o  $CH_4$  e o  $H_2$  rapidamente se afastam do sistema, motivo pelo qual não aparecem na Figura 7.11 (a), enquanto o  $CO_2$  e a água permanecem em volta da gaiola. A princípio, os gases  $N_2O$ ,  $N_2$  e  $H_2S$  se ligam a átomos de B da nanogaiola, mas após alguns picossegundos as ligações entre a gaiola e estes gases se desfazem, com afastamento gradual do  $N_2$  e permanecendo apenas o  $N_2O$  adsorvido na superfície da gaiola durante toda a DM. As distâncias (d) e as ordens de ligação

(OL) estabelecidas nas interações entre as moléculas e a nanogaiola foram investigadas para aprimorar seu entendimento. E as moléculas que não se afastaram, mostraram os seguintes valores de distância e OL:  $\text{SO}_2$  (3,5 Å e 0,0),  $\text{CO}_2$  (3,1 Å e 0,0),  $\text{H}_2\text{O}$  (1,6 Å e 0,5) e  $\text{N}_2\text{O}$  (1,5 Å e 0,65). E estes dados mostram que o  $\text{N}_2\text{O}$  apresenta menor distância e maior ordem de ligação com a gaiola que os demais compostos. Este resultado reforça a preferência de adsorção do gás  $\text{N}_2\text{O}$  na superfície em detrimento aos demais compostos e corrobora a elevada sensibilidade eletrônica encontrada via DFT. O decréscimo da energia observada no gráfico da DM mostrado na Figura 7.11 (b), dá-se em decorrência do afastamento gradativo das moléculas não interagentes ao longo da dinâmica.

**Figura 7.10** – Trajetória de dinâmica molecular quântica executada para as nanogaiolas  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  e  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$  antes e após interação com o gás  $\text{N}_2\text{O}$ .



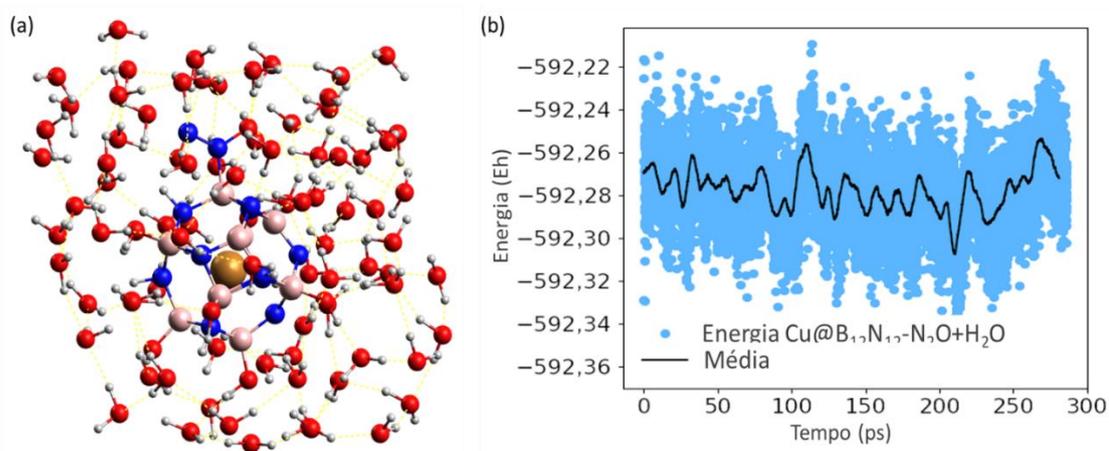
**Figura 7.11** – Sistema com  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$  rodeado das moléculas  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2\text{O}$  (a) e a trajetória de dinâmica molecular quântica executada (b).



## 7.8 Efeito da umidade na sensibilidade do sistema Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-N<sub>2</sub>O

Para aprofundamento do estudo e consideração do fator concentração, a nanogaiola Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> foi inserida em um sistema com apenas uma molécula do gás N<sub>2</sub>O em uma “caixa d’água” de aproximadamente 15 Å de aresta, contendo 91 moléculas de água (ver Figura 7.12a) foi submetido a uma dinâmica molecular de 300 ps com um intervalo de integração de 25 fs para analisar o comportamento da interação gaiola/N<sub>2</sub>O em um ambiente com elevada concentração de água. Os resultados mostram que a molécula livre do gás N<sub>2</sub>O se liga a um dos átomos de boro da nanogaiola e assim permanece durante toda a trajetória da DM, como mostrado no gráfico da Figura 7.12b, na qual a variação de energia é de apenas 0,1 Hartree. Mostrando, definitivamente, que adsorção do gás na superfície da nanogaiola Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, não é afetada pela umidade. Deste modo, o material aqui apresentado é hábil para aplicação no desenvolvimento de dispositivo para sensoriamento do gás N<sub>2</sub>O, sendo eficiente mesmo em ambiente úmido.

**Figura 7.12** – Sistema com Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> rodeado de 91 moléculas de água (a) e a trajetória de dinâmica molecular quântica executada (b).



Fonte: Autoria própria, 2024.

Por fim, resumimos na Tabela 7.5 o desempenho de alguns materiais na adsorção de N<sub>2</sub>O, conforme publicado em estudos anteriores relatados na literatura (Alsubaiyel et al., 2023; Baei et al., 2016; Hossain et al., 2020; Rad, 2015; Sajid et al., 2022; Samadizadeh; Peyghan; Rastegar, 2015; Shokuhi, 2016; Yoosefian, 2017), bem como os resultados do Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>. É possível observar que a nanogaiola Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> apresenta a maior sensibilidade para o gás N<sub>2</sub>O ( $\Delta E_{\text{gap}} = 72,32\%$ ) em relação aos outros sistemas. Por outro lado, quanto à função trabalho os materiais reportados por Baei *et al.* (2016) apresentaram valores superiores em relação ao

Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> em relação aos demais materiais. No entanto, vale destacar que os valores obtidos foram com a aplicação de campo elétrico, o que pode aumentar consideravelmente a sensibilidade (Silva; Varela Júnior, 2022), e em nosso estudo não houve a aplicação de campo elétrico. Portanto, é possível concluir que a nanogaiola Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> constitui-se como um material promissor para a o desenvolvimento de sensores sensíveis e seletivos para a detecção rápida do gás N<sub>2</sub>O.

**Tabela 7.5** - Comparação da performance de detecção do Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> com materiais previamente reportados na literatura.

Sensor	Funcional	$E_{ads}$ / eV	$\Delta E_{gap}$ / %	$\Delta\Phi$ / %	Referências
B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	B3LYP	-0,22	34,95 <sup>a</sup>	64,83 <sup>a</sup>	(Baei et al., 2016)
BNNT	B3LYP	-0,16	58,60 <sup>a</sup>	55,65 <sup>a</sup>	(Baei et al., 2016)
Al-doped BN nanosheet	B3LYP-D	-0,35 <sup>b</sup>	30,88	-	(Samadizadeh; Peyghan; Rastegar, 2015)
B <sub>35</sub>	B3LYP	-0,13	0,20	-	(Hossain et al., 2020)
Be <sub>12</sub> O <sub>12</sub>	B3LYP-D3	-0,42	20,99	-	(Sajid et al., 2022)
Mg <sub>12</sub> O <sub>12</sub>	B3LYP-D3	-0,53	1,44	-	(Sajid et al., 2022)
Ca <sub>12</sub> O <sub>12</sub>	B3LYP-D3	-0,51	0,95	-	(Sajid et al., 2022)
Al-doped graphene	B3LYP	-0,23	15,91	0,49	(Rad, 2015)
Pt-dedorated graphene	B3LYP	-0,92	44,21	8,44	(Shokuhi, 2016)
Pd-CNT	WB97XD	-0,91	1,58	1,73	(Yoosefian, 2017)
Al@C <sub>59</sub>	B3LYP	-0,35	37,09	-	(Alsubaiyel et al., 2023)
Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	B3LYP-D3	-0,93	72,32	50,65	Esta Tese

<sup>a</sup> Com a aplicação de campo elétrico externo. <sup>b</sup> kJ/mol para eV.

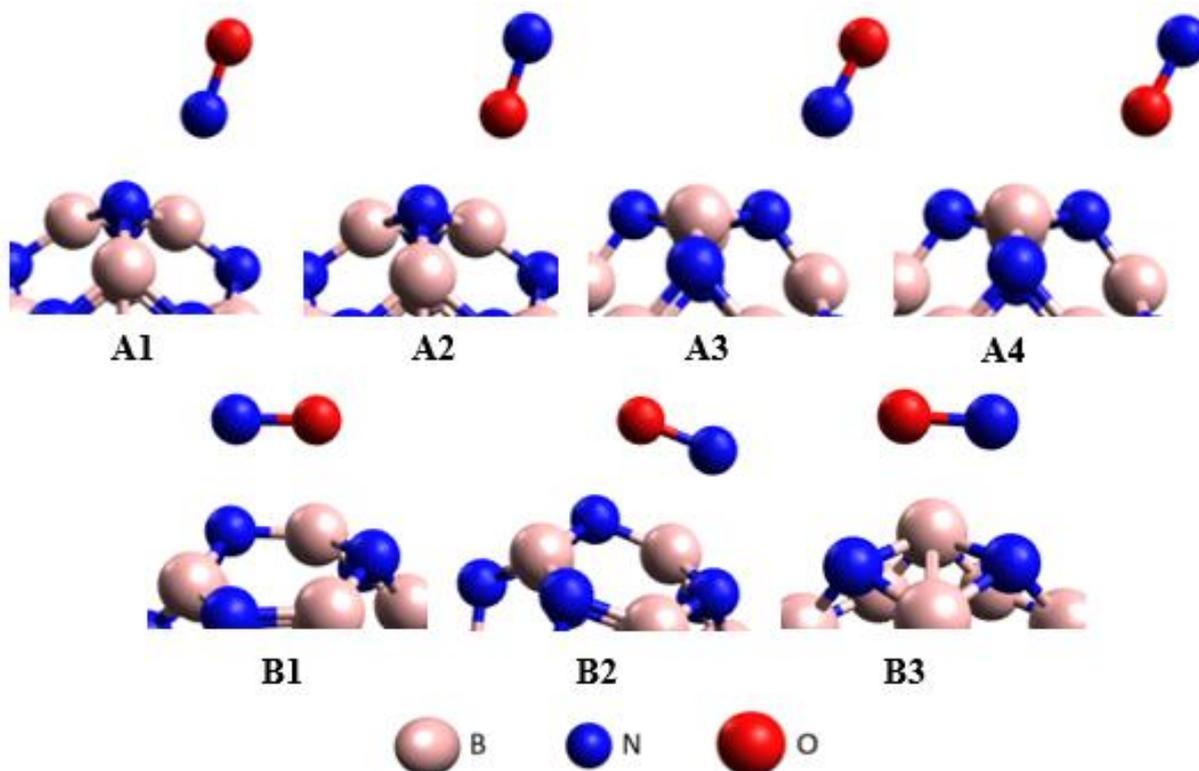
Fonte: Autoria própria, 2024.

## 8 NANOGAIOLAS DE $B_{12}N_{12}$ MODIFICADAS COM COBRE COMO UM SENSOR QUÍMICO PARA O GÁS MONÓXIDO DE NITROGÊNIO: UM ESTUDO DFT

### 8.1 Interação com molécula de NO

Foi realizado um estudo de adsorção de NO em  $B_{12}N_{12}$ , no qual a molécula de NO interagiu a partir de átomos de N e O sobre os sítios B e N da nanogaiola. Portanto, as sete nanogaiolas NO/ $B_{12}N_{12}$  que satisfazem todas as possibilidades esperadas de adsorção de NO na nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  foram construídas e otimizadas antes do estudo da adsorção de NO sobre nanogaiolas modificadas com Cu, conforme apresentado na Figura 8.1.

**Figura 8.1** – Foram testadas sete configurações da estrutura de adsorção de NO/ $B_{12}N_{12}$ , através do átomo N do gás nos sítios B (A1), do átomo O no sítio B do  $B_{12}N_{12}$  (A2), do átomo N da molécula de gás no sítio N da nanogaiola (A3), do átomo O no sítio N (A4), aproximação *side-on*: com o N do NO no sítio N de  $B_{12}N_{12}$  (B1), configuração *side-on*: com O no sítio N (B2) e *side-on* em que o NO é aproximado na posição transversal na ligação B-N da gaiola (B3).



Fonte: Autoria própria, 2024.

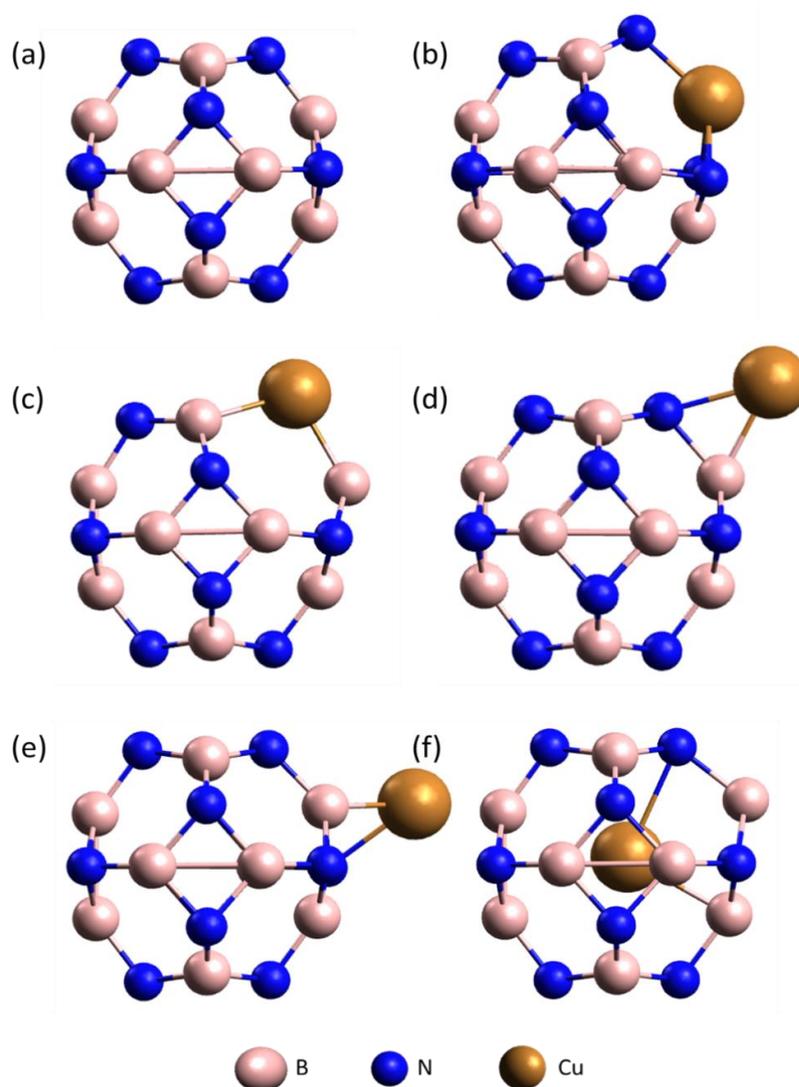
## 8.2 Propriedades estruturais e eletrônicas de B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> puro e modificado

As estruturas otimizadas da B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> pura e das nanogaiolas modificadas com cobre (CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Cu, Cu@b<sub>66</sub>, Cu@b<sub>64</sub> e Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>) são apresentadas na Tabela 8.2. Para a B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> pura (Figura 8.2a), que possui seis anéis tetragonais, oito anéis hexagonais e alta simetria (T<sub>h</sub>), os comprimentos das ligações B–N entre dois anéis hexagonais são b<sub>66</sub> = 1,437 Å, e entre um anel hexagonal e um anel tetragonal são b<sub>64</sub> = 1,494 Å, consistentes com pesquisas experimentais (Oku; Nishiwaki; Narita, 2004) e teóricas anteriores (Ammar; Badran; Eid, 2020b; Beheshtian et al., 2012b; Escobedo-Morales et al., 2019; Sutradhar; Misra, 2021). As Figuras 8.2b e 8.2c mostram duas estruturas dopadas com cobre: CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> e B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Cu, respectivamente. Quando um átomo de cobre substitui um átomo de boro ou nitrogênio, ocorre deformação estrutural na nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> pura. Os comprimentos das ligações entre o átomo de cobre e os três átomos adjacentes variam de 1,929 a 2,011 Å. Na Tabela 8.2d, para o átomo de cobre encapsulado dentro da nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> (Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>), os comprimentos das ligações B–N são (b<sub>66</sub> = 1,458 Å e b<sub>64</sub> = 1,496 Å), indicando que o átomo de cobre foi perfeitamente acomodado dentro da nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> (Zhao; Li; Wang, 2020). As Figuras 8.2e e 8.2f mostram duas configurações de estruturas decoradas com cobre (Hussain et al., 2020; Silva; Silva; Varela Júnior, 2022): Cu@b<sub>64</sub> (com o cobre ligado entre um anel hexagonal e um tetragonal) e Cu@b<sub>66</sub> (com o cobre ligado entre dois anéis hexagonais), respectivamente. Os comprimentos mais longos das ligações B–N em Cu@b<sub>66</sub> (1,658 Å) foram 0,164 Å maiores do que os da B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> pura, enquanto os comprimentos mais longos em Cu@b<sub>64</sub> (1,545 Å) foram 0,108 Å maiores do que os da B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> pura, indicando que a modificação com cobre altera a estrutura da nanogaiola.

Os resultados na Tabela 8.1 mostram as estruturas otimizadas mais estáveis de B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> e suas estruturas modificadas com cobre. Eles também informam sobre o gap, bem como as energias orbitais *spin-up* ( $\alpha$ ) e *spin-down* ( $\beta$ ) para os compostos dupletos. A nanogaiola pura B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> mostrou dipolo elétrico zero e E<sub>gap</sub> de 6,87 eV, em conformidade com os resultados publicados por Baei (2013b) e Ammar, Eid e Badran (2021). Além disso, os valores negativos de E<sub>coe</sub> mostraram que a nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> é mais estável do que as cinco estruturas modificadas com cobre. Observamos que o E<sub>gap</sub> diminuiu drasticamente com a modificação de cobre, variando de 1,24 a 4,91 eV. Os resultados para a diminuição de E<sub>gap</sub> estão de acordo com os dados obtidos por Hussain *et al.* (2020) para a decoração da nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> com um átomo de Cu, por Larki *et al.* (2019) para o doping da nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> com Al, Ga e Sc, e

por Janjua (2021b) para a encapsulação de átomos de Fe, Co, Ni, Cu e Zn na nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ . Entre todos os cinco sistemas modificados com cobre, as mudanças no gap de energia para a nanogaiola dopada com  $CuB_{11}N_{12}$  tiveram o resultado mais pronunciado. Um efeito oposto ocorre com o momento dipolo, no qual houve um aumento na faixa de 0 a 2,87 Debye. Esse efeito foi mais evidente para a nanogaiola encapsulada  $Cu@B_{12}N_{12}$ , indicando que diferentes modificações podem levar a interações diferentes com o NO, que serão discutidas posteriormente neste capítulo.

**Figura 8.2** – Estruturas otimizadas para nanogaiolas isoladas  $B_{12}N_{12}$  (a),  $CuB_{11}N_{12}$  (b),  $B_{12}N_{11}Cu$  (c),  $Cu@B_{12}N_{12}$  (d),  $Cu@b_{64}$  (e) e  $Cu@b_{66}$  (f).



Fonte: Autoria própria, 2024.

**Tabela 8.1** – Os valores calculados de energia coesiva ( $E_{coe}$ ), momento dipolo ( $MD$ ), energia HOMO ( $E_H$ ), energia do LUMO ( $E_L$ ) e gap de energia ( $E_{gap}$ ) para os sistemas isolados.

Sistemas	$E_{coe}/\text{eV}$	$MD/\text{Debye}$	$E_H/\text{eV}$	$E_L/\text{eV}$	$E_{gap}/\text{eV}$
$B_{12}N_{12}$	-5,96	0,00	-7,66	-0,79	6,87
$CuB_{11}N_{12}$	-5,75	1,26	-6,87	-4,91	1,96
$B_{12}N_{11}Cu$	-5,75	2,07	-5,22	-2,47	2,75
$Cu@b_{64}$	-5,81	1,42	-5,22 <sup><math>\alpha</math></sup>	-2,12 <sup><math>\alpha</math></sup>	3,11 <sup><math>\alpha</math></sup>
			-6,61 <sup><math>\beta</math></sup>	-3,01 <sup><math>\beta</math></sup>	3,56 <sup><math>\beta</math></sup>
$Cu@b_{66}$	-5,81	1,67	-5,16 <sup><math>\alpha</math></sup>	-2,04 <sup><math>\alpha</math></sup>	3,12 <sup><math>\alpha</math></sup>
			-6,67 <sup><math>\beta</math></sup>	-2,99 <sup><math>\beta</math></sup>	3,68 <sup><math>\beta</math></sup>
$Cu@B_{12}N_{12}$	-5,63	2,88	-4,06 <sup><math>\alpha</math></sup>	-1,39 <sup><math>\alpha</math></sup>	2,67 <sup><math>\alpha</math></sup>
			-6,99 <sup><math>\beta</math></sup>	-1,37 <sup><math>\beta</math></sup>	5,63 <sup><math>\beta</math></sup>

$\alpha$  = Elétron spin up ( $\uparrow$ ) e  $\beta$  = Elétron spin down ( $\downarrow$ ).

Fonte: Autoria própria, 2024.

Outras propriedades eletrônicas foram calculadas para as nanogaiolas, considerando a maior lacuna de energia. Por exemplo, em relação ao Nível de Fermi, os resultados para  $B_{12}N_{12}$  estão de acordo com Silva *et al.* (2021) e Baei (2013b). Na Tabela 8.2, mostra-se que o  $E_F$  aumenta para todas as nanogaiolas modificadas:  $B_{12}N_{11}Cu$  (-3,83 eV),  $Cu@B_{12}N_{12}$  (-4,18 eV),  $Cu@b_{66}$  (-4,83 eV),  $Cu@b_{64}$  (-4,83 eV) e  $CuB_{11}N_{12}$  (-5,89 eV). A dureza química de  $B_{12}N_{12}$  (3,44 eV) é maior do que os valores calculados para as nanogaiolas modificadas, o que está de acordo com Ammar, Eid e Badran (2021) em relação à dureza do  $B_{12}N_{12}$ . Portanto, confirma-se que o  $B_{12}N_{12}$  é a mais estável entre as nanogaiolas estudadas.

**Tabela 8.2** – Propriedades eletrônicas calculadas: nível de Fermi ( $E_F$ ), dureza química ( $\eta$ ), maciez ( $S$ ), potencial de ionização ( $PI$ ), afinidade eletrônica ( $Ae$ ), potencial químico ( $\mu$ ), eletrofilicidade ( $\omega$ ) e cargas atômicas de ( $Q$  – Cargas de Mulliken).

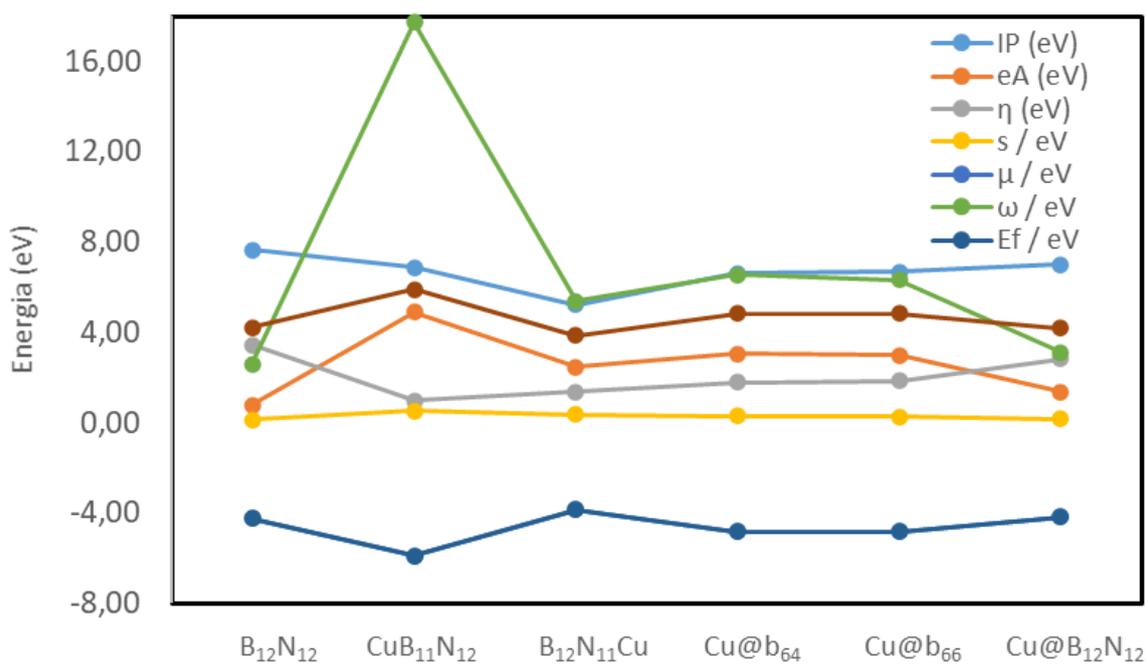
Sistemas	$E_F/\text{eV}$	$\eta/\text{eV}$	$S/\text{eV}^{-1}$	$PI/\text{eV}$	$Ae/\text{eV}$	$\mu/\text{eV}$	$\omega/\text{eV}$	$Q/ e $
$B_{12}N_{12}$	-4,23	3,44	0,15	7,66	0,79	-4,23	2,60	-
$CuB_{11}N_{12}$	-5,89	0,98	0,51	6,87	4,91	-5,89	17,74	-0,27
$B_{12}N_{11}Cu$	-3,83	1,37	0,36	5,22	2,47	-3,85	5,39	0,53
$Cu@b_{64}$	-4,83	1,78	0,28	6,61	3,05	-4,83	6,56	-0,01
$Cu@b_{66}$	-4,83	1,84	0,27	6,67	2,99	-4,83	6,33	0,24
$Cu@B_{12}N_{12}$	-4,18	2,81	0,18	6,99	1,37	-4,18	3,11	0,22

Fonte: Autoria própria, 2024.

A maciez aumenta para as nanogaiolas de cobre em uma faixa de 0,03 a 0,36 eV em comparação com a  $B_{12}N_{12}$  pura. A maior variação foi encontrada na nanogaiola de  $CuB_{11}N_{12}$  (0,36 eV). O potencial de ionização de  $B_{12}N_{12}$  é maior do que nas outras nanogaiolas, e esse comportamento é oposto à afinidade eletrônica, que aumenta após a modificação da  $B_{12}N_{12}$  pura. Após a modificação por Cu, as nanogaiolas apresentam valores de eletrofilicidade mais

altos, e a maior variação foi na nanogaiola de  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$  (15,14 eV). Pearson (Pearson, 1986) e Parr, Szentpály e Liu (1999) relataram que sistemas com menor dureza ( $\eta$ ) e maior eletrofilicidade ( $\omega$ ) são mais reativos. Portanto, as nanogaiolas modificadas são mais reativas do que a nanogaiola  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  e  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$  é a mais reativa da série, como observado na Figura 8.3, que mostra um resumo dos indicadores de estabilidade, onde é evidente o valor superior de eletrofilicidade da nanogaiola de  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$ .

**Figura 8.3** – Parâmetros globais de estabilidade calculados para todos os sistemas estudados.



Fonte: Autoria própria, 2024.

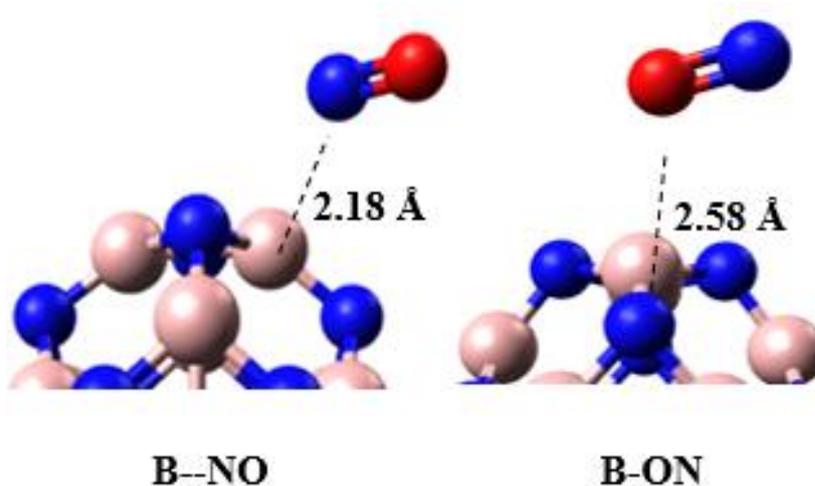
### 8.3 Adsorção de NO em $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$

A fim de investigar a melhor configuração de adsorção do gás NO na nanogaiola isolada, sete configurações de adsorção foram otimizadas, como mostrado na Figura 8.1. Após o processo de otimização, obtivemos apenas duas nanogaiolas estáveis de  $\text{NO}/\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ , nas quais a molécula de NO foi adsorvida nos sítios B através dos átomos de N e O do gás. Elas são mostradas na Tabela 8.4.

A Tabela 7.3 relaciona a distância entre a molécula de gás NO e a nanogaiola, o momento dipolo (DM), HOMO ( $E_H$ ) e LUMO ( $E_L$ ), gap HOMO-LUMO ( $E_{\text{gap}}$ ) e as energias de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ) para a molécula livre de NO otimizada e para as sete configurações de interação do NO com  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  que foram testadas. Nas configurações indicadas por A, na Tabela 7.1, as

adsorções NO/B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> foram testadas com o gás NO na posição *end-on*, aproximando-se da nanogaiola sobre seu sítio B, tanto através do átomo N do NO (A1) quanto do átomo de O do NO (A2). Nas configurações A3 e A4, a molécula de NO se aproxima no sítio N da nanogaiola através dos átomos de N e O, respectivamente. Nas configurações indicadas por B, testamos a interação da molécula de NO com B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> na posição lateral (*side-on*). Enquanto em B1 o átomo de N do gás está mais próximo dos sítios N, em B2 o átomo de O está mais próximo do sítio N do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> e em B3 a molécula de gás é aproximada na posição transversal à ligação B-N da nanogaiola, como pode ser visto na Tabela 8.1.

**Figura 8.4** – Estruturas das duas configurações de adsorção mais estáveis de NO em B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>.



Fonte: Autoria própria, 2024.

**Tabela 8.3** – Propriedades de adsorção do NO na nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>. A posição de adsorção após otimização (Posição), distância entre NO e nanogaiola (*d*), momento dipolo (*MD*), níveis de energia HOMO e LUMO, gap HOMO-LUMO (*E<sub>gap</sub>*) e energias de adsorção corrigidas para erro de superposição do conjunto de bases (*E<sub>ads</sub>*).

Modos	Posição	<i>d</i> / Å	<i>MD</i> /Debye	<i>E<sub>H</sub></i> / eV	<i>E<sub>L</sub></i> / eV	<i>E<sub>gap</sub></i> /eV	<i>E<sub>ads</sub></i> /eV
A1 <sub>(B-N)</sub>	B--NO	2,28	1,60	-7,45	-4,63	2,82	-0,12
A2 <sub>(B-O)</sub>	B--ON	2,61	0,67	-7,46	-4,63	2,83	-0,08
A3 <sub>(N-N)</sub>	B--NO	2,18	1,78	-7,06	-4,14	2,92	-0,12
A4 <sub>(N-O)</sub>	B--NO	2,28	1,61	-7,25	-4,32	2,93	-0,08
B1 <sub>(N-N)</sub>	B--ON	2,58	0,74	-6,59	-3,5	3,09	-0,12
B2 <sub>(N-O)</sub>	B--NO	2,29	1,65	-6,97	-4,26	2,71	-0,12
B3	B--ON	2,58	0,71	-6,91	-4,18	2,73	-0,08

Fonte: Autoria própria, 2024.

Os valores *E<sub>ads</sub>* na Tabela 8.3 estão na faixa de -0,081 a -0,124 eV. Os valores indicam que a adsorção entre a molécula do gás NO e B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> é do tipo fisissorção, que é caracterizada

por uma pequena energia de adsorção (-0,3 eV ou menos) (Cui et al., 2020). Nas duas configurações de adsorção obtidas após otimização NO/B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, verificamos que a adsorção de NO ocorre preferencialmente nos sítios B. Além disso, a distância de interação entre o átomo de gás N e a nanogaiola na configuração B--NO (2,18 Å) é menor do que a distância de interação entre o átomo O e a nanogaiola em B--ON (2,58 Å). Além disso, para a configuração B--NO, foi observado um aumento de 1,78 Debye no momento dipolo e o valor do E<sub>gap</sub> para NO/B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> sofreu uma redução 3,95 eV em A3, quando comparado à nanogaiola isolada.

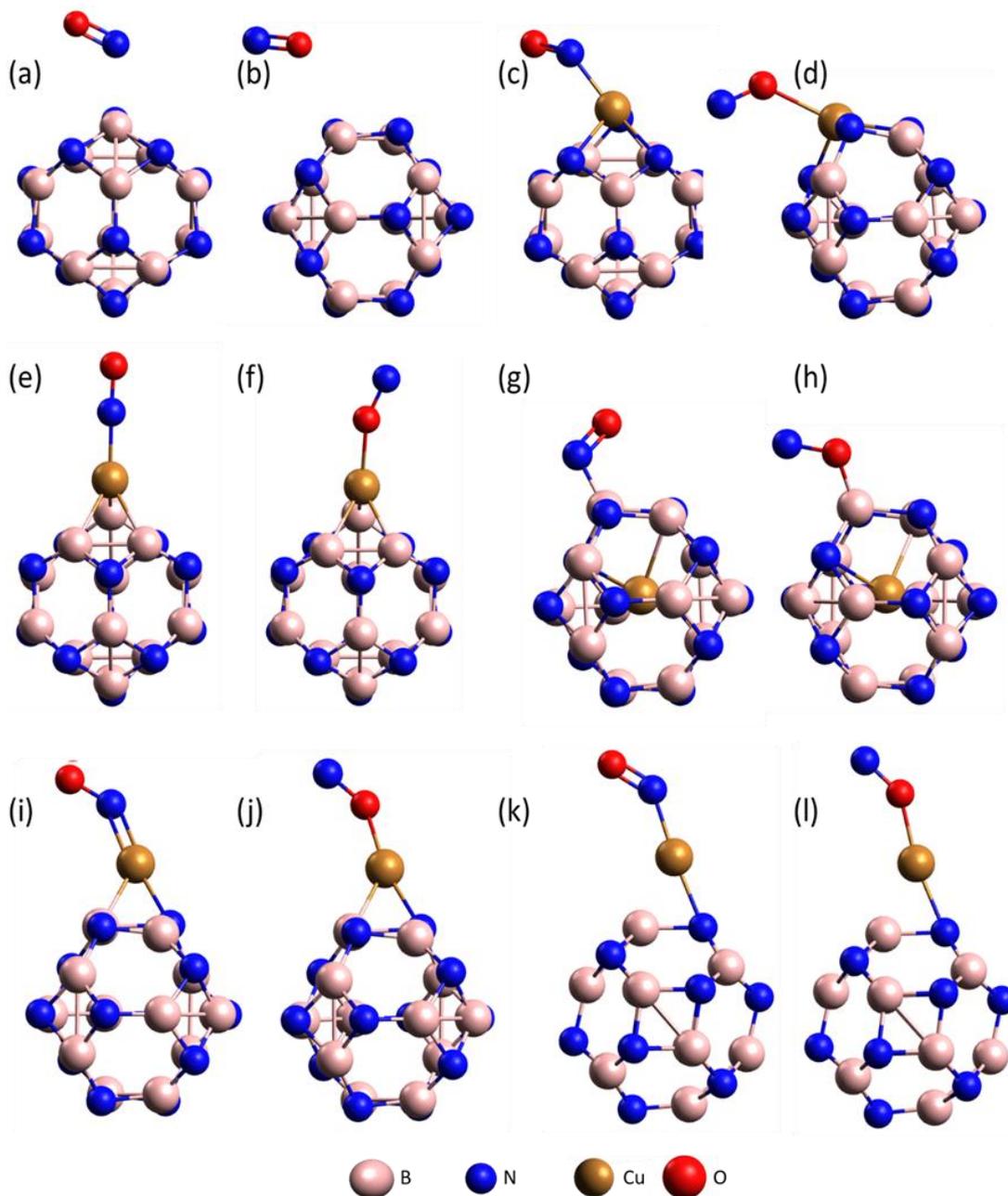
A adsorção de NO em B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> através do átomo de N em sítios B mostra melhores valores de E<sub>ads</sub>, conforme relatado por Beheshtian, Peyghan e Bagheri (2012a). Por outro lado, Esrafil, Abdollahpour e Saeidi (2018) mostraram em outro trabalho de 2018 que o gás NO adsorveu melhor sobre B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> pelo átomo de oxigênio. Portanto, as interações entre a molécula de NO e as nanogaiolas modificadas com cobre foram testadas neste capítulo, na posição *end-on* através dos átomos de N e O.

#### **8.4 Propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> puro e modificado com Cobre após adsorção de NO**

A Tabela 8.5 apresenta as estruturas otimizadas de NO adsorvido sobre a nanogaiola e Cu-nanogaiola pelo átomo de N: B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-NO, CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>-NO, B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Cu-NO, Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-NO, Cu@b<sub>64</sub>-NO, e Cu@b<sub>66</sub>-NO, assim como NO adsorvido pelo átomo de O: B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-ON, CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>-ON, B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Cu-ON, Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-ON, Cu@b<sub>64</sub>-ON, e Cu@b<sub>66</sub>-ON. Observa-se, a partir da análise da Tabela 8.4, que quando o NO é adsorvido na nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> pelo átomo de N, a energia de adsorção é de -0,12 eV. Quando é adsorvido pelo átomo de O a energia de adsorção é de -0,08 eV. Os valores de energia de interação mostram claramente que o gás NO é fisicamente adsorvido por interação fraca na nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>. Em outras palavras, o NO não é adsorvido favoravelmente no puro B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, de modo que o valor da  $\Delta G_{ads}$  é positivo para ambas as configurações de interação, indicando um processo não espontâneo. Mas a adsorção de gás em B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> foi preferida quando um átomo de cobre foi introduzido, e observamos um processo espontâneo de interação de NO nas nanogaiolas, que mostram  $\Delta G_{ads} < 0$ . A E<sub>ads</sub> encontrada para os processos de adsorção ficou entre -2,41 eV e -0,06 eV. O maior valor de E<sub>ads</sub> (mais negativo) foi encontrado para Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-NO e o menor valor de E<sub>ads</sub> foi encontrado para Cu@b<sub>66</sub>-ON. O gás NO é adsorvido fisicamente nas nanogaiolas CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>-ON, Cu@b<sub>64</sub>-ON e Cu@b<sub>66</sub>-ON, que é caracterizada por E<sub>ads</sub> menores que -0,3 eV (menos negativos).

Ressalta-se que o momento dipolo aumentou em todos os sistemas estudados, em especial para os sistemas  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-ON}$  e  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-NO}$  (ver Tabela 6.4).

**Figura 8.5** – Estruturas otimizadas para os sistemas construídos por NO e nanogaiolas isoladas  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{-NO}$  (a),  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}\text{-NO}$  (b),  $\text{B}_{12}\text{N}_{11}\text{-NO}$  (c),  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-NO}$  (d),  $\text{Cu@b}_{64}\text{-NO}$  (e),  $\text{Cu@b}_{66}\text{-NO}$  (f),  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{-ON}$  (g),  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}\text{-ON}$  (h),  $\text{B}_{12}\text{N}_{11}\text{Cu-ON}$  (i),  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-ON}$  (j),  $\text{Cu@b}_{64}\text{-ON}$  (k) e  $\text{Cu@b}_{66}\text{-ON}$  (l).



Fonte: Autoria própria, 2024.

**Tabela 8.4** – Os valores calculados de energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), momento dipolo ( $MD$ ), comprimento de ligação Gaiola-NO ( $d_{gaiola-NO}$ ), comprimento de ligação NO ( $d_{N-O}$ ), frequências de estiramento ( $\nu_{N-O}$ ), ordem de

ligação N-O ( $B_2O$ ) e mudanças de energia livre de Gibbs de adsorção ( $\Delta G_{ads}$ ) para os sistemas entre NO e as nanogaiolas isoladas.

Sistemas	$E_{ads}$ / eV	$MD$ /Debye	$d_{gaiola-N}$ / Å	$d_{N-O}$ / Å	$\nu_{N-O}$ / $cm^{-1}$	$OL$	$\Delta G_{ads}$ / eV
B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -NO	-0,12	1,84	2,16	1,15	1999,82	-	+0,23
B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -ON	-0,08	0,67	2,61	1,15	1981,67	-	+0,26
CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -NO	-0,89	3,04	1,85	1,15	1935,47	2,04	-0,63
CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -ON	-0,25	3,33	2,07	1,16	1889,90	2,08	-0,11
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Cu-NO	-1,32	2,48	1,76	1,18	1833,66	1,86	-1,34
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Cu-ON	-0,47	2,69	1,85	1,21	1500,83	1,84	-0,47
Cu@b <sub>64</sub> -NO	-1,25	1,84	1,77	1,19	1762,36	1,84	-1,28
Cu@b <sub>64</sub> -ON	-0,08	2,38	1,80	1,21	1562,75	1,80	-0,04
Cu@b <sub>66</sub> -NO	-1,23	2,49	1,77	1,19	1754,12	1,81	-1,28
Cu@b <sub>66</sub> -ON	-0,06	3,06	1,79	1,21	1548,62	1,75	-0,02
Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -NO	-2,41	5,73	1,48	1,28	1403,82	1,79	-1,98
Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -ON	-1,17	6,06	1,48	1,28	1403,82	1,75	-0,75
NO	-	0,08		1,16	1882,27	2,18	-

Fonte: Autoria própria, 2024.

O aumento na interação entre as nanogaiolas e o NO está relacionado à diminuição do  $d_{gaiola-NO}$ , que é resultado do aumento no  $d_{N-O}$  e evidenciado por uma mudança na frequência de  $\nu_{N-O}$  e na ordem de N-O. Após a interação entre as nanogaiolas (B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Cu, Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, Cu@b<sub>64</sub> e Cu@b<sub>66</sub>) e a molécula do gás, observou-se aumento de  $d_{N-O}$  e diminuição da  $\nu_{N-O}$ . Os efeitos mais pronunciados foram encontrados para a adsorção de NO em Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> (aumento de +0,12 Å e diminuição de 478,45  $cm^{-1}$ ) e esse comportamento está de acordo com a redução da ordem de ligação, que caracteriza uma doação de elétrons de orbitais atômicos de cobre ocupados para orbitais vazios de monóxido de nitrogênio. Mas exceções também foram observadas, como nas interações do NO com as nanogaiolas B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> e CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, através de átomos de gás O e N. Houve uma pequena diminuição no comprimento da ligação N-O em comparação com a molécula de NO livre, revelando que para essas quatro estruturas a doação de elétrons do gás para a nanogaiola é mais pronunciada. Esse efeito corroborou com o aumento na frequência de NO observado para essas nanogaiolas.

A diferença de energia intermolecular ( $\Delta_{gap}$ ) entre a nanogaiola e a molécula de NO fornece outra maneira de explicar a grande ligação  $\pi$ -retrodoação observada. Quando as energias do HOMO (nanogaiola) e do LUMO (NO) estão mais próximas, esse efeito é mais pronunciado. Neste caso, o HOMO do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> é de -7,66 eV e do Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> é de -6,99 eV. Parece que a diferença de energia entre o LUMO do NO e HOMO do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> não favorece a  $\pi$ -retrodoação de carga ( $\Delta_{gap}$  [HOMO(B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>)-LUMO(NO)] = 4,15 eV, e  $\nu_{N-O}$  = 1999,82  $cm^{-1}$ ). Mas, para Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> é menor e favorável para a  $\pi$ -retrodoação ( $\Delta_{gap}$  [HOMO(Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>)-

LUMO(NO)] = 1,35 eV, e  $\nu_{N-O} = 1403,82 \text{ cm}^{-1}$ ), indicando que a  $\pi$ -retrodoação é mais eficaz para a nanogaiola  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$ . Portanto, para  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  e  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$ , o principal mecanismo é a  $\sigma$ -doação que encurta a ligação N-O de 1,16 Å do NO livre para 1,15 Å nos sistemas  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{-NO}$ ,  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{-ON}$  e  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}\text{-NO}$ , diminuindo a densidade eletrônica do orbital  $\sigma^*$  antiligante do NO.

A partir da análise da Tabela 8.5, observou-se que as energias dos orbitais HOMO e LUMO foram alteradas após a interação com o NO, e essa mudança refletiu diretamente na variação do  $E_{\text{gap}}$ . Destaca-se que houve inversão da multiplicidade de spin após a interação das nanogaiolas com a molécula de NO (antes singleto passaram a ser duplete e vice-versa). Os valores de  $E_{\text{gap}}$  foram calculados para os *spin-up* ( $\alpha$ ) e *spin-down* ( $\beta$ ) em cada sistema duplete. Os valores  $\Delta E_{\text{gap}}$  apresentados na Tabela 8.5 correspondem aos melhores valores de variação do  $E_{\text{gap}}$  calculados a partir dos sistemas de adsorção de NO e nanogaiolas puras.

Esta investigação mostra que, apesar da nanogaiola  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  apresentar alta sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{\text{gap}} = 52,3 \%$  e  $63,2 \%$ ) para interação com NO pelos átomos de N e O, respectivamente, os valores de  $E_{\text{ads}}$  para esta nanogaiola impedem uma possível aplicação do  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  como um sensor para NO. Por outro lado, os resultados apresentados na Tabela 8.5 revelam mudanças significativas para todos os sistemas analisados, em especial para o sistema  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-ON}$  que apresentou o menor  $E_{\text{gap}}$  e a maior sensibilidade eletrônica  $87,40 \%$ . Observamos, ainda, que a adsorção do NO nas nanogaiolas ocorre preferencialmente através da aproximação do átomo O sobre os sítios B, exceto para  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}\text{-ON}$ .

Para avaliar a estabilidade dos sistemas estudados, antes e após a interação com o NO, foi realizada uma simulação de dinâmica molecular quântica (DM) de 1 ns (Tabela 8.6). A análise de DM revela que quase todos os sistemas isolados são estáveis. Além disso, 1 ns é muito tempo para um DM convencional. A escala de tempo é maior do que as mostradas em trabalhos anteriores (Baei, 2013b; Celaya et al., 2021). Portanto, deve ser suficiente para ver possíveis alterações de configuração. Em relação ao estudo dinâmico da interação entre o  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  e o gás NO (por aproximação do átomo N), em uma faixa de poucos picossegundos (12 ps), observamos que a posição da molécula do gás NO se deslocou do sítio B em  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  para relaxar sobre uma das ligações entre um dos anéis hexagonal e tetragonal. Esta ligação é aumentada em 0,679 Å, mas a aproximação da molécula de NO permanece através de seu átomo de N (Tabela 8.7a). O sistema  $\text{Cu@b}_{66}$  converteu-se para a configuração  $\text{Cu@b}_{64}$  (Tabela 8.7b) em *torno* de 200 ps, como observado por Silva, Silva e Varela Júnior (2022). Entretanto, a DM dos sistemas  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{-ON}$ ,  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}\text{-ON}$ ,  $\text{Cu@b}_{64}\text{-ON}$  e  $\text{Cu@b}_{66}\text{-ON}$  mostrou que as configurações de adsorção da molécula de gás NO mudaram de *end-on* para *side-on*, o que é

evidenciado por uma diminuição na energia, como mostram as Figuras 8.6 e 8.7 relativas às mudanças de configurações ocorridas durante a DM.

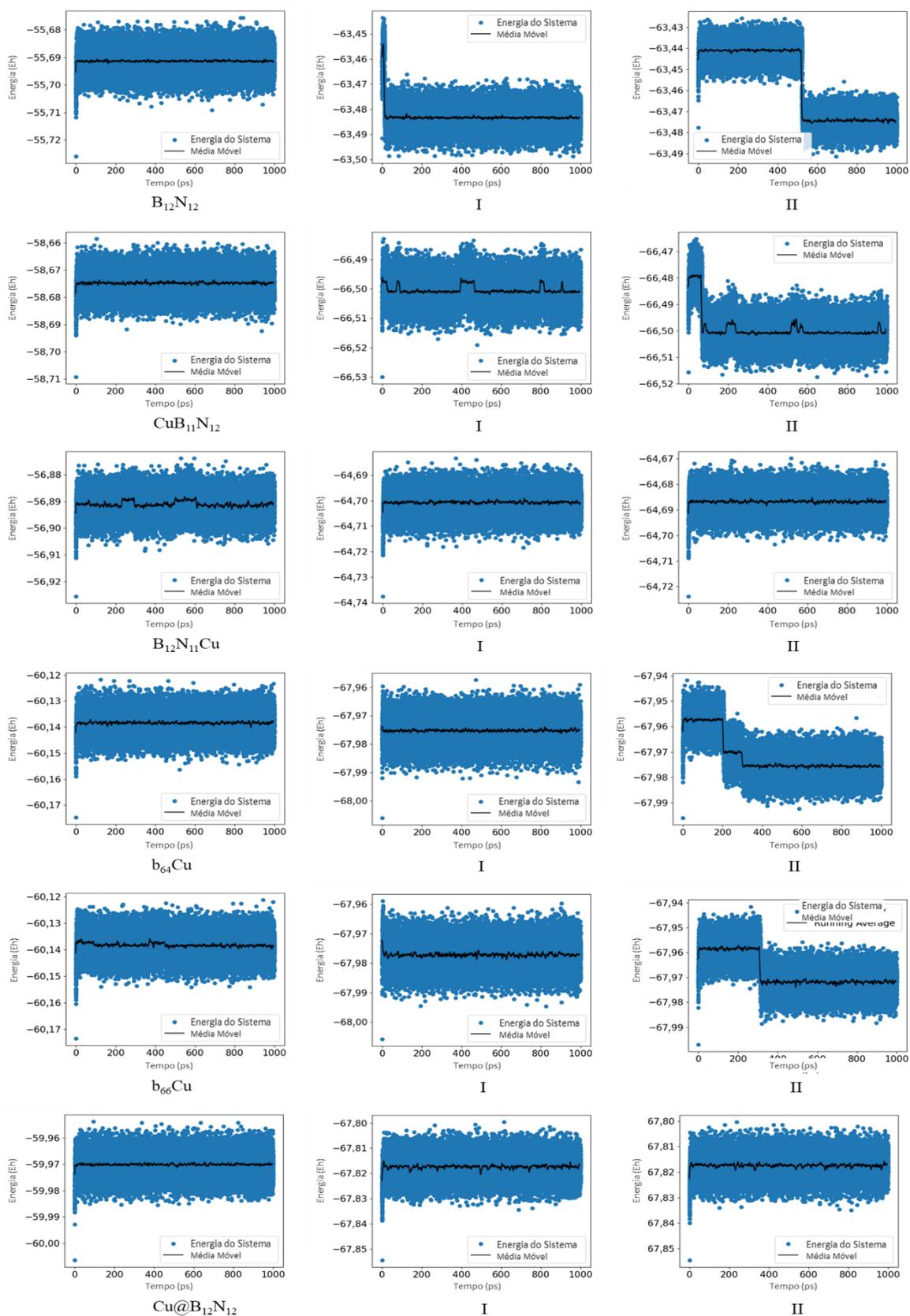
**Tabela 8.5** – Os valores calculados de energia HOMO ( $E_H$ ), energia LUMO ( $E_L$ ), diferença de energia ( $E_{gap}$ ), sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ) e transferência de carga ( $Q_{CT}$  – Cargas de Mulliken) para os sistemas entre NO e nanogaiolas isoladas.

Sistemas	$E_H$ / eV	$E_L$ / eV	$E_{gap}$ / eV	$\Delta E_{gap}$ / %	$Q_{CT}$ /  e
B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -NO	-6,69 <sup>α</sup>	-3,21 <sup>α</sup>	3,48 <sup>α</sup>	52,39%	0,02
	-7,49 <sup>β</sup>	-2,75 <sup>β</sup>	4,74 <sup>β</sup>		
B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -ON	-7,47 <sup>α</sup>	-4,94 <sup>α</sup>	2,53 <sup>α</sup>	63,21%	0,04
	-7,51 <sup>β</sup>	-4,33 <sup>β</sup>	3,18 <sup>β</sup>		
CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -NO	-6,93 <sup>α</sup>	-4,55 <sup>α</sup>	2,38 <sup>α</sup>	21,54%	0,07
	-6,85 <sup>β</sup>	-4,79 <sup>β</sup>	2,06 <sup>β</sup>		
CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -ON	-6,89 <sup>α</sup>	-4,52 <sup>α</sup>	2,36	20,59%	0,49
	-6,83 <sup>β</sup>	-4,60 <sup>β</sup>	2,23 <sup>β</sup>		
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Cu-NO	-5,35 <sup>α</sup>	-2,98 <sup>α</sup>	2,37 <sup>α</sup>	21,54%	-0,17
	-5,51 <sup>β</sup>	-2,70 <sup>β</sup>	2,81 <sup>β</sup>		
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Cu-ON	-5,09 <sup>α</sup>	-3,19 <sup>α</sup>	1,90 <sup>α</sup>	30,80%	-0,15
	-5,34 <sup>β</sup>	-2,51 <sup>β</sup>	2,83 <sup>β</sup>		
Cu@b <sub>64</sub> -NO	-4,91	-3,17	1,74	-51,25%	-0,23
Cu@b <sub>64</sub> -ON	-4,61	-2,96	1,65	53,67%	0,48
Cu@b <sub>66</sub> -NO	-4,85	-3,16	1,69	-54,16%	-0,18
Cu@b <sub>66</sub> -ON	-4,53	-3,00	1,53	58,44%	0,46
Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -NO	-4,80	-1,73	3,07	-45,40%	-0,40
Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -ON	-2,49	-1,78	0,71	87,40%	-0,30
	-5,75 <sup>α</sup>	-2,73 <sup>α</sup>	3,02 <sup>α</sup>		
NO	-12,32 <sup>β</sup>	-2,22 <sup>β</sup>	10,10 <sup>β</sup>	-	0,00

$\alpha$  = Elétron spin up ( $\uparrow$ ) e  $\beta$  = Elétron spin down ( $\downarrow$ )

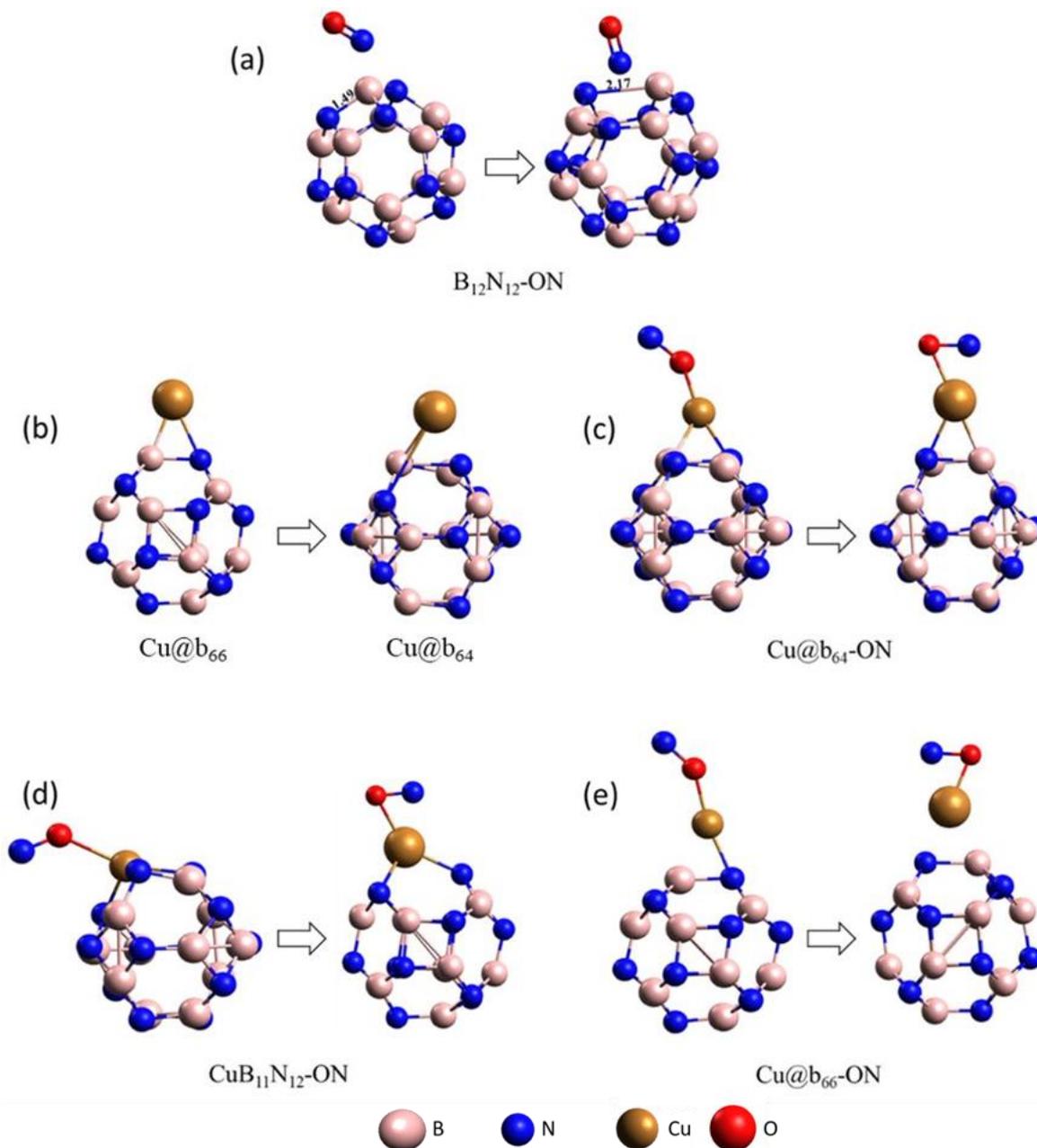
Fonte: Autoria própria, 2024.

**Figura 8.6** – Trajetória de dinâmica molecular executada para as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$ ,  $CuB_{11}N_{12}$ ,  $B_{12}N_{11}$ ,  $Cu@b_{66}$ ,  $Cu@b_{64}$  e  $Cu@B_{12}N_{12}$  antes e após interação com gás NO. A adsorção da molécula de NO é mostrada pelos átomos de N (I) e O (II).



Fonte: Autoria própria, 2024.

**Figura 8.7** – Mudanças de configurações da adsorção de NO na nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  observadas durante dinâmica molecular  $B_{12}N_{12}$ -NO (a),  $Cu@b_{66}$  e  $Cu@b_{64}$  (b),  $Cu@b_{64}$ -ON (c),  $CuB_{11}N_{12}$ -ON (d) e  $Cu@b_{66}$ -ON (e).



Fonte: Autoria própria, 2024.

No desenvolvimento de aplicações de sensores quimiorresistivos de gás, a condutividade é um fator importante a ser considerado. Portanto, a condutividade do material sensor ( $\sigma$ ) pode ser medida utilizando-se a seguinte equação (Cui et al., 2019; Li, 2006):

$$\sigma = AT^{3/2} e^{(-E_{gap}/2k_B T)} \quad (7.11)$$

Esta equação mostra que a condutividade elétrica das nanogaiolas varia exponencialmente com a mudança de  $E_{gap}$  adulto-nanogaiola, porque a população de elétrons

de condução pode aumentar ou diminuir após o processo de adsorção. No sensor, essa mudança pode ser convertida em um sinal elétrico que ajuda a detectar a presença de gás NO. Finalmente, a partir da análise de mudança de  $E_{\text{gap}}$ , pode-se inferir que o sistema  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$  é adequado para ser aplicado como sensor para detecção de monóxido de nitrogênio, uma vez que apresentou uma variação significativa do gap na interação com o gás NO, levando a um aumento significativo na condutividade elétrica por adsorção de NO.

A energia de adsorção, o gap, a transferência de carga e as variações de energia livre de Gibbs são mostrados na Tabela 8.6, que apresenta que a nanogaiola  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$  é mais sensível ao monóxido de nitrogênio do que aos outros gases estudados ( $\Delta E_{\text{gap}} = -4,92$  eV), indicando que o NO pode ser detectado pelo sistema  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$ . Os resultados mostram que as moléculas  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  estão fisicamente adsorvidas em  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$  (apresentando valores absolutos de  $E_{\text{ads}} < 0,3$  eV). Observamos que a transferência de carga ocorre de  $\text{CH}_4$  para  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$  em  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-CH}_4$  e de  $\text{NH}_3$  para a nanogaiola em  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-NH}_3$ , uma vez que os gases possuem valores positivos de transferência de carga, indicando um efeito  $\sigma$ -doação mais efetivo. Observamos também que a adsorção  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-H}_2$  não é um processo espontâneo ( $\Delta G > 0$ ). Além disso, o sistema  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-ON}$  apresentou os maiores valores de  $E_{\text{gap}}$  (-4,92 eV) e  $\Delta E_{\text{gap}}$  (87,4 %), o que indica a maior sensibilidade eletrônica. Os valores de  $E_{\text{ads}}$  calculados para  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-ON}$  foram maiores (mais negativos) do que nas outras interações avaliadas. Em relação à sensibilidade, observou-se que é possível diferenciar a molécula do gás NO entre todos os gases interferentes estudados. Confirmando assim, que o  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-ON}$  é o melhor sistema na diferenciação dos gases.

**Tabela 8.6** – Valores calculados de energia de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ), gap de energia ( $E_{\text{gap}}$ ), sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ), transferência de carga ( $Q_{\text{CT}}$  – Cargas de Mulliken) para molécula NO e mudanças de energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{\text{ads}}$ ) para os sistemas formado da nanogaiola  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$  e NO,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{NH}_3$ .

Sistemas	$E_{\text{ads}} / \text{eV}$	$E_{\text{gap}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{gap}} / \%$	$Q_{\text{CT}} /  e $	$\Delta G / \text{eV}$
$\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-ON}$	-1,17	-4,92	87,40	-0,30	-0,75
$\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-N}_2\text{O}$	-0,93	2,00	74,97	-0,20	-0,75
$\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-SO}_2$	-1,80	-3,59	63,74	-0,22	-1,46
$\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-CO}_2$	-0,53	-3,15	56,04	-0,25	-0,38
$\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-H}_2$	-0,05	-3,04	54,10	-0,02	0,24
$\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-CH}_4$	-0,09	-2,96	52,59	0,01	0,21
$\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-NH}_3$	-1,48	-2,94	52,27	0,15	-1,12

Fonte: Autoria própria, 2024.

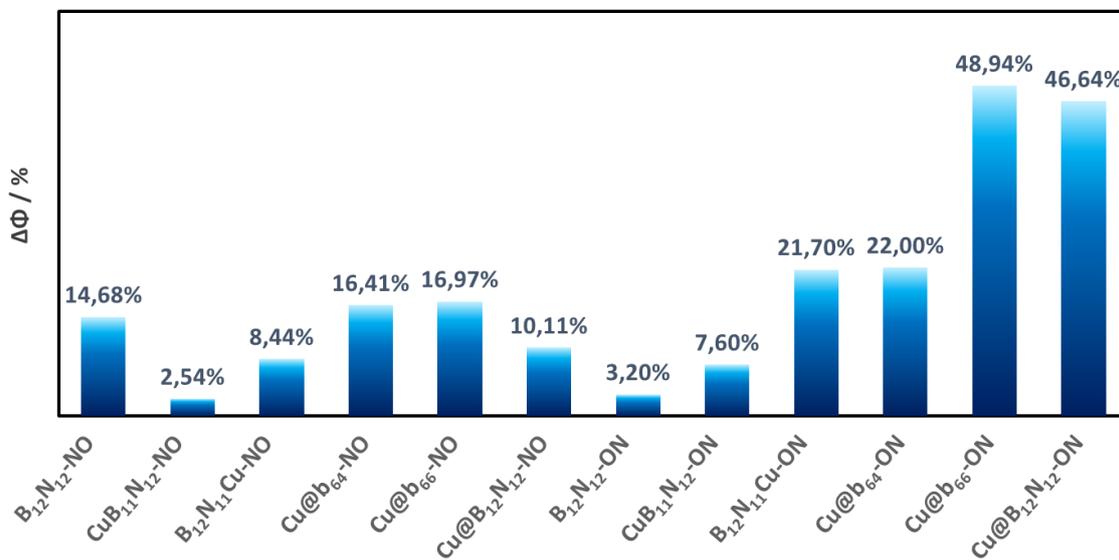
Outra característica analisada para os sistemas foi a possível aplicação como sensor do tipo função de trabalho. Essa aplicação depende da densidade da corrente eletrônica. A variação

na função trabalho ( $\Delta\Phi$ ) pode ser associada experimentalmente como resultado da mudança na densidade de corrente eletrônica ( $j$ ), de acordo com a equação (Hossain et al., 2021; Potje-Kamloth, 2008):

$$j = AT^2 e^{\left(\frac{-\Phi}{k_B T}\right)} \quad (7.12)$$

Observou-se uma diminuição nos valores da função de trabalho após interação com o NO para quase todos os sistemas testados aqui, exceto para as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$ -NO,  $B_{12}N_{12}$ -ON,  $B_{12}N_{11}$ -NO e  $B_{12}N_{11}$ -ON, que apresentaram um aumento nos valores da função de trabalho após o processo de adsorção (0,62; 1,97, 0,32 e 0,29 eV, respectivamente). O sistema  $Cu@B_{12}N_{12}$ -ON também apresentou o melhor resultado para a variação da função trabalho da série (48,94 %), o que indica que a presença de NO pode ser detectada mediante uma mudança na densidade de corrente eletrônica, para todos os sistemas estudados. No entanto, a nanogaiola  $Cu@B_{12}N_{12}$  é mais sensível que as demais. Na Tabela 8.8, a variação da função trabalho ( $\Delta\Phi$ ) é calculada para a interação entre a nanogaiola e o NO, adsorvidos pelos átomos de N e O.

**Figura 8.8** - Valores absolutos da variação da função de trabalho ( $\Delta\Phi$ ) em % para a molécula de NO adsorvida em  $B_{12}N_{12}$  e  $B_{12}N_{12}$  modificado.



Fonte: Autoria própria, 2024.

Por fim, resumimos na Tabela 9.7 o desempenho de alguns sensores formados de outras gaiolas na adsorção de NO, conforme publicado em estudos anteriores relatados na literatura, bem como os resultados do  $Cu@B_{12}N_{12}$  (Ammar; Badran; Eid, 2020b; Baei et al., 2012a; Beheshtian et al., 2012b; Beheshtian et al., 2012a; Hossain et al., 2020; Patel et al., 2022; Vadalkar et al., 2022). É possível observar que  $Cu@B_{12}N_{12}$  apresenta a maior sensibilidade

para o gás NO ( $\Delta E_{\text{gap}} = 87,40 \%$ ), bem como maior função de trabalho ( $\Delta\Phi = 48,94 \%$ ) em relação aos demais materiais. Portanto, o  $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$  é um sensor de NO de resposta rápida promissor, dada sua sensibilidade superior.

**Tabela 8.7** – Comparação de materiais sensores para a detecção de monóxido de nitrogênio.

Sensor	Funcional	$E_{\text{ads}} /$ eV	$\Delta E_{\text{gap}} /$ %	$\Delta\Phi /$ %	Referências
$\text{Al}_{12}\text{N}_{12}$	B3LYP	-0,24	36,39	-	(Beheshtian, et al, 2012a)
$\text{B}_{12}\text{N}_{12}$	X3LYP	-0,06	53,22	-	(Beheshtian et al., 2012b)
$\text{C}_{12}$	$\omega$ B97XD	-0,97	13,76	11,40	(Patel et al., 2022)
$\text{B}_6\text{N}_6$	$\omega$ B97XD	-0,14	25,80	11,66	(Patel et al., 2022)
$\text{Al}_6\text{N}_6$	$\omega$ B97XD	-0,37	12,29	4,85	(Patel et al., 2022)
$\text{C}_{18}$	$\omega$ B97XD	-0,29	21,66	14,28	(Vadalkar et al., 2022)
$\text{B}_{\text{doped}}$ CNC-60	X3LYP	-0,38	75,50	-	(Baei et al., 2012b)
$\text{B}_{35}$	B3LYP	-0,32	23,30	-	(Hossain et al., 2020)
$\text{MnB}_{11}\text{N}_{12}$	B3LYP-D3	-0,70	22,51	-	(Ammar; Badran; Eid, 2020b)
$\text{FeB}_{11}\text{N}_{12}$	B3LYP-D3	-1,01	5,87	-	(Ammar; Badran; Eid, 2020b)
$\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$	B3LYP-D3	-1,17	87,40	48,94	Esta Tese

Fonte: Autoria própria, 2024.

## 9 CONCLUSÃO

Este estudo investigou a modificação da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  com metais de transição (Sc-Zn) usando cálculos DFT, analisando propriedades geométricas, eletrônicas e populacionais. Os metais de Sc a Cu interagiram quimicamente com a gaiola, segundo os cálculos de energia de coesão, enquanto o Zn mostrou ligação fraca (fisissorção), inadequada para adsorção. A reatividade das nanogaiolas aumentou em relação ao  $B_{12}N_{12}$  isolado, com afinidade metal/gaiola variando conforme o metal e a configuração. O Ni apresentou maior afinidade nas configurações  $B_{12}N_{11}MT$  e  $MT@B_{12}N_{12}$ , enquanto o Cr foi destacado nas demais. A dopagem com MT mostrou-se mais eficiente, reduzindo o gap, aumentando o caráter metálico, a estabilidade cinética e a reatividade.

A análise CDA indicou transferência de carga da gaiola para o metal, especialmente nos sistemas encapsulados, com maior coesão observada em metais com carga positiva elevada. Modificações com MT, em alguns casos, deslocaram a absorção óptica do  $B_{12}N_{12}$  para a região visível, tornando as nanogaiolas também opticamente sensíveis, além de atribuir quiralidade. Estudos de dinâmica molecular confirmaram a estabilidade das nanogaiolas, apesar de deformações e reposicionamento dos metais em algumas configurações. Esses resultados destacaram o potencial das nanogaiolas modificadas para aplicações ópticas e eletrônicas.

Investigou-se a adsorção dos gases  $N_2O$  e  $NO$  nas nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  puras e modificadas com os metais de transição para avaliar sua aplicação como sensores químicos. Para o  $N_2O$ , os cálculos mostraram que o  $Cu@B_{12}N_{12}$  apresenta alta sensibilidade eletrônica e adsorção química moderada (-0,92 eV), com bom tempo de recuperação e estabilidade em ambientes úmidos. As análises de FMOs, DOS, ELF e LOL confirmaram interações covalentes no sistema  $Cu@B_{12}N_{12}-N_2O$ . As propriedades ópticas indicaram deslocamentos nas bandas de absorção após a adsorção do gás, e a dinâmica molecular revelou estabilidade da adsorção no  $Cu@B_{12}N_{12}$  ao longo do tempo. O sistema também demonstrou ser seletivo ao  $N_2O$ , distinguindo-o de outros gases interferentes. Para o  $NO$ , os cálculos mostraram adsorção química sobre a nanogaiola  $Cu@B_{12}N_{12}$ , com alta sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap} = 87,4\%$ ) e estabilidade em simulações de dinâmica molecular. A análise da função de trabalho indicou que o  $Cu@B_{12}N_{12}$  pode distinguir o  $NO$  de outros gases interferentes, como  $N_2O$ ,  $SO_2$  e  $CO_2$ .

Portanto, a nanogaiola  $Cu@B_{12}N_{12}$  é um material promissor para sensores eletrônicos, ópticos e de função de trabalho, capazes de detectar seletivamente  $N_2O$  e  $NO$ , especialmente em ambientes úmidos, oferecendo soluções avançadas para o monitoramento de gases tóxicos e ambientalmente prejudiciais.

## REFERÊNCIAS

- ABBASI, M.; NEMATI-KANDE, E.; MOHAMMADI, M. D. Doping of the first-row transition metals onto B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage: A DFT study. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1132, p. 1-11, 2018.
- JASIM, S. et al. Adsorption properties of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, AlB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, and GaB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> nanostructure in gas and solvent phase for phenytoin detecting: A DFT study. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 146, p. 110158, 2022.
- ABDOLAHY, N. et al. Gold decorated B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocluster as an effective sulfasalazine drug carrier: A theoretical investigation. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 124, p. 114296, 2020.
- ABUBAKAR, M. et al. Shedding light on the molecular interaction between the Hepatitis B virus inhibitor, clevudine, and human serum albumin: Thermodynamic, spectroscopic, microscopic, and in silico analyses. **Journal of Molecular Liquids**, v. 368, p. 120737, 2022.
- ALMEIDA, A. et al. Inhibition of mitochondrial respiration by nitric oxide: Its role in glucose metabolism and neuroprotection. **Journal of Neuroscience Research**, v. 79, n. 1-2, p. 166-171, 2005.
- ALSUBAIYEL, A. M. et al. Adsorption and electronic properties of pristine and Al-doped C<sub>60</sub> fullerenes using N<sub>2</sub>O molecule: a theoretical study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 369, p. 120855, 2023.
- AMMAR, H. Y.; BADRAN, H. M.; EID, Kh M. TM-doped B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nano-cage (TM = Mn, Fe) as a sensor for CO, NO, and NH<sub>3</sub> gases: A DFT and TD-DFT study. **Materials Today Communications**, v. 25, p. 101681, 2020.
- AMMAR, H. Y.; EID, Kh M.; BADRAN, H. M. Interaction and detection of formaldehyde on pristine and doped boron nitride nano-cage: DFT calculations. **Materials Today Communications**, v. 25, p. 101408, 2020.
- AMMAR, H. Y.; EID, Kh M.; BADRAN, H. M. The impact of an external electric field on methanol adsorption on XB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> (X=B, Co, Ni) nano-cages: A DFT and TD-DFT study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 153, p. 110033, 2021.
- ARRUDA, P. M. **Algumas Considerações sobre Conjuntos de Bases para Cálculos de Propriedades Elétricas**, 2009.
- ARSHAD, Y. et al. Transition metal doped boron nitride nanocages as high performance nonlinear optical materials: a DFT study. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 33, n. 4, p. 943-955, 2023.
- ASUNDI, A. S. et al. Understanding Copper(I)-Ethylene Bonding Using Cu K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy. **Inorganic Chemistry**, v. 62, n. 47, p. 19298-19311, 2023.

AYUB, A. R. et al. Density functional theory (DFT) study of non-linear optical properties of super salt doped boron nitride cage. **Diamond and Related Materials**, v. 137, p. 110080, 2023.

AZIMI, F.; TAZIKEH-LEMESKI, E. Exploring adsorption behavior of cyanogen chloride molecule on boron nitride nanocluster from first-principles. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 94, p. 2141-2147, 2020.

BADRAN, H. M.; EID, Kh M.; AMMAR, H. Y. A DFT study on the effect of the external electric field on ammonia interaction with boron nitride nano-cage. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 141, p. 109399, 2020.

BAEI, M. T. B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> sodalite like cage as potential sensor for hydrogen cyanide. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1024, p. 28–33, 2013a.

BAEI, M. T. Si-Doped B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Nanocage as an Adsorbent for Dissociation of N<sub>2</sub>O to N<sub>2</sub> Molecule. **Heteroatom Chemistry**, v. 24, n. 6, p. 476–481, 2013b.

BAEI, M. T.; BAGHERI, Z.; PEYGHAN, A. A. Transition metal atom adsorptions on a boron nitride nanocage. **Structural Chemistry**, v. 24, p. 1039–1044, 2013.

BAEI, M. T. et al. BN Nanotube Serving as a Gas Chemical Sensor for N<sub>2</sub>O by Parallel Electric Field. **Journal of Cluster Science**, v. 27, p. 1081-1096, 2016.

BAEI, M. T. et al. B-doping makes the carbon nanocones sensitive towards NO molecules. **Physics Letters A**, v. 377, n. 1-2, p. 107-111, 2012.

BAEI, M. T. et al. A computational study of adenine, uracil, and cytosine adsorption upon AlN and BN nano-cages. **Physica B: Condensed Matter**, v. 444, p. 6-13, 2014.

BAIERLE, R. J.; SCHMIDT, T. M.; FAZZIO, A. Adsorption of CO and NO molecules on carbon doped boron nitride nanotubes. **Solid State Communications**, v. 142, n. 1-2, p. 49-53, 2007.

BANDRAUK, A. D.; LU, H. Exponential propagators (integrators) for the time-dependent Schrödinger equation. **Journal of Theoretical and Computational Chemistry**, v. 12, n. 06, p. 1340001, 2013.

BARDUCCI, A.; BONOMI, M.; PARRINELLO, M. Metadynamics. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 1, n. 5, p. 826-843, 2011.

BARRETO, J. A. et al. Nanomaterials: Applications in Cancer Imaging and Therapy. **Advanced Materials**, v. 23, n. 12, p. h18-h40, 2011.

BEHESHTIAN, J. et al. Toxic CO detection by B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocluster. **Microelectronics Journal**, v. 42, n. 12, p. 1400-1403, 2011.

BEHESHTIAN, J. et al. B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Nano-cage as potential sensor for NO<sub>2</sub> detection. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 25, n. 1, p. 60-64, 2012a.

BEHESHTIAN, J.; PEYGHAN, A. A.; BAGHERI, Z. Selective function of Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nano-cage towards NO and CO molecules. **Computational materials science**, v. 62, p. 71-74, 2012.

BEHESHTIAN, J. et al. Interaction of small molecules (NO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub>) with BN nanocluster surface. **Structural Chemistry**, v. 23, p. 1567-1572, 2012b.

BENJAMIN, I. et al. Transition metal-decorated B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-X (X= Au, Cu, Ni, Os, Pt, and Zn) nanoclusters as biosensors for carboplatin. **ACS omega**, v. 8, n. 11, p. 10006-10021, 2023.

BHATTARAI, H.; NEWMAN, K. E.; GEZELTER, J. Daniel. Polarizable potentials for metals: The density readjusting embedded atom method (DR-EAM). **Physical Review B**, v. 99, n. 9, p. 094106, 2019.

BORGES, A. W. F. **Estudo da estrutura eletrônica do RuCl<sub>2</sub> e RuCl<sub>3</sub> em solução aquosa utilizando dinâmica molecular de Car-Parrinello**, 2011.

BORN, M.; HEISENBERG, W. Zur Quantentheorie der Molekeln. *In: Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1985. p. 216-246.

BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. **Molecular physics**, v. 19, n. 4, p. 553-566, 1970.

CAR, Richard; PARRINELLO, Mark. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. **Physical review letters**, v. 55, n. 22, p. 2471, 1985.

CELAYA, C. A. et al. Adsorption of melphalan anticancer drug on C<sub>24</sub>, B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, B<sub>12</sub>C<sub>6</sub>N<sub>6</sub>, B<sub>6</sub>C<sub>12</sub>N<sub>6</sub> and B<sub>6</sub>C<sub>6</sub>N<sub>12</sub> nanocages: A comparative DFT study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 329, p. 115528, 2021.

CHATT, J.; DUNCANSON, L. A. 586. Olefin co-ordination compounds. Part III. Infra-red spectra and structure: attempted preparation of acetylene complexes. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 2939-2947, 1953.

CHOIR, A. A. et al. Insight into the adsorption properties of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> gas on the B<sub>12</sub>Y<sub>12</sub> (Y= N, P, As, Sb) nanocages from host-guest interaction perspective. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 53, p. 780-791, 2024.

COSTA, A. M. F. et al. Interaction of Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Cr<sup>3+</sup> metal ions on B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> fullerene-like cages: a theoretical study. **Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly**, v. 152, n. 8, p. 915-922, 2021.

CUI, H. et al. Adsorption and sensing of CO and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> by S-defected SnS<sub>2</sub> monolayer for DGA in transformer oil: A DFT study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 249, p. 123006, 2020.

CUI, H. et al. Pd-doped MoS<sub>2</sub> monolayer: A promising candidate for DGA in transformer oil based on DFT method. **Applied Surface Science**, v. 470, p. 1035-1042, 2019.

DA SILVA, L. B.; FAGAN, S. B.; MOTA, R. Ab initio study of deformed carbon nanotube sensors for carbon monoxide molecules. **Nano Letters**, v. 4, n. 1, p. 65-67, 2004.

DAPPRICH, S.; FRENKING, G. Investigation of Donor-Acceptor Interactions: A Charge Decomposition Analysis Using Fragment Molecular Orbitals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 23, p. 9352-9362, 1995.

DAS, A. et al. Adsorption behavior of hydrogen selenide gas on the surfaces of pristine and Ni-doped  $X_{12}Y_{12}$  ( $X=Al, B$  and  $Y=N, P$ ) nano-cages: a first-principles study. **Structural Chemistry**, v. 34, n. 4, p. 1439-1456, 2023.

DAVY, H. **Researches, Chemical and Philosophical; Chiefly Concerning Nitrous Oxide: Or Dephlogisticated Nitrous Air, and its Respiration**, 1800.

DE PROFT, F.; LIU, S.; PARR, R. G. Chemical potential, hardness, hardness and softness kernel and local hardness in the isomorphic ensemble of density functional theory. **The Journal of chemical physics**, v. 107, n. 8, p. 3000-3006, 1997.

DEL RÍO, R. E.; JOSEPH-NATHAN, P. Vibrational Circular Dichroism Absolute Configuration of Natural Products from 2015 to 2019. **Natural Product Communications**, v. 16, n. 3, 2021.

DEMIR, S.; FELLAH, M. F. A DFT study on Pt doped (4, 0) SWCNT: CO adsorption and sensing. **Applied Surface Science**, v. 504, p. 144141, 2020.

DHALI, P.; HOSSAIN, A. K. M. Akther. Investigating the adsorption potential and sensitivity of pristine along with carbon, boron, and nitrogen substituted hetero-nanocages towards azacitidine drug. **Journal of Molecular Liquids**, v. 396, p. 124051, 2024.

DHALI, P. et al. A DFT and QTAIM insight into ethylene oxide adsorption on the surfaces of pure and metal-decorated inorganic fullerene-like nanoclusters. **Heliyon**, v. 9, n. 9, 2023.

DOWNS, R. T.; HALL-WALLACE, M. The American Mineralogist crystal structure database. **American Mineralogist**, v. 88, n. 1, p. 247-250, 2003.

DUARTE, H. A.; ROCHA, W. R. Teoria do Funcional da Densidade. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**, v. 2, p. 73-111, 2007.

EHRENFEST, P. Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik. **Zeitschrift für physik**, v. 45, n. 7, p. 455-457, 1927.

ESCOBEDO-MORALES, A. et al. Effect of chemical order in the structural stability and physicochemical properties of  $B_{12}N_{12}$  fullerenes. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 16521, 2019.

ESRAFILI, M. D.  $N_2O$  reduction over a fullerene-like boron nitride nanocage: A DFT study. **Physics Letters A**, v. 381, n. 25-26, p. 2085-2091, 2017.

ESRAFILI, M. D.; ABDOLLAHPOUR, H.; SAEIDI, N. Metal-free reduction of NO over a fullerene-like boron nitride nanocluster: A mechanistic study by DFT calculations. **Chemistry Select**, v. 3, n. 4, p. 1168-1175, 2018.

FAN, G. et al. Density functional theory study of Cu-doped BNNT as highly sensitive and selective gas sensor for carbon monoxide. **Nanotechnology**, v. 32, n. 7, p. 075502, 2020a.

FAN, X. et al. Fullerene (C<sub>60</sub>) Nanowires: The Preparation, Characterization, and Potential Applications. **Energy & Environmental Materials**, v. 3, n. 4, p. 469–491, 2020 b.

FARROKHPOUR, H.; JOUYPAZADEH, H.; SOHROFOROUZANI, S. V. Interaction of different types of nanocages (Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, Al<sub>12</sub>P<sub>12</sub>, B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, Be<sub>12</sub>O<sub>12</sub>, Mg<sub>12</sub>O<sub>12</sub>, Si<sub>12</sub>C<sub>12</sub> and C<sub>24</sub>) with HCN and ClCN: DFT, TD-DFT, QTAIM, and NBO calculations. **Molecular Physics**, v. 118, n. 4, p. 1626506, 2020.

FAZZIO, A.; CANUTO, S.; VIANNA, J. D. M. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional**. Editora Livraria da Física, 2018.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles. **Science**, v. 276, n. 5315, p. 1045-1051, 1997.

GALANO, A.; ALVAREZ-IDABOY, J. R. A new approach to counterpoise correction to BSSE. **Journal of computational chemistry**, v. 27, n. 11, p. 1203-1210, 2006.

GEERLINGS, P.; DE PROFT, F.; LANGENAEKER, W. Conceptual density functional theory. **Chemical reviews**, v. 103, n. 5, p. 1793-1874, 2003.

GHOLAMI, H. et al. Absolute Stereochemical Determination of Organic Molecules through Induction of Helicity in Host-Guest Complexes. **Accounts of Chemical Research**, v. 54, n. 3, p. 654-667, 2021.

GHOSH, D. C; BISWAS, R. Theoretical calculation of absolute radii of atoms and ions. Part 1. The atomic radii. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 3, n. 2, p. 87-113, 2002.

GIONA, M. Some observations on quantum mechanics in disordered systems. **Chaos, Solitons & Fractals**, v. 3, n. 2, p. 203-209, 1993.

GRIMME, S. Density functional theory with London dispersion corrections. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 1, n. 2, p. 211-228, 2011.

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

GRIMME, S.; BANNWARTH, C.; SHUSHKOV, P. A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All spd-Block Elements (Z = 1-86). **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 13, n. 5, p. 1989-2009, 2017.

HADIPOUR, N. L.; PEYGHAN, A. A.; SOLEYMANABADI, H. Theoretical Study on the Al-Doped ZnO Nanoclusters for CO Chemical Sensors. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 11, p. 6398–6404, 2015.

HOHENBERG, P; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

HOSSAIN, Md. A. et al. An ab initio study of the B<sub>35</sub> boron nanocluster for application as atmospheric gas (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>) sensor. **Chemical Physics Letters**, v. 754, p. 137701, 2020.

HOSSAIN, Md. R. et al. DFT and QTAIM investigations of the adsorption of chlormethine anticancer drug on the exterior surface of pristine and transition metal functionalized boron nitride fullerene. **Journal of Molecular Liquids**, v. 323, p. 114627, 2021.

HOSSEINI, J.; RASTGOU, A.; MORADI, R. F-encapsulated B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> fullerene as an anode for Li-ion batteries: a theoretical study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 913-918, 2017.

HOU, N.; WU, Y. Y.; LIU, J. Y. Theoretical studies on structures and nonlinear optical properties of alkali doped electrides B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-M (M = Li, Na, K). **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 116, n. 17, p. 1296-1302, 2016.

HOU, X. et al. Boron nitride B<sub>11</sub>N<sub>12</sub>M<sup>+</sup> (M = B, Al, Ga, and In) nanocages as a catalyst for CO oxidation by N<sub>2</sub>O: A density functional study. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1171, 2020.

HUDECOVÁ, J. et al. Structure of Zinc and Nickel Histidine Complexes in Solution Revealed by Molecular Dynamics and Raman Optical Activity. **Chemistry—A European Journal**, v. 28, n. 59, p. e202202045, 2022.

HUSSAIN, S. et al. Adsorption of Phosgene Gas on Pristine and Copper-Decorated B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Nanocages: A Comparative DFT Study. **ACS Omega**, v. 5, n. 13, p. 7641-7650, 2020.

IGNARRO, L. J. Biosynthesis and Metabolism of Endothelium-Derived Nitric Oxide. **Annual Review of Pharmacology and Toxicology**, v. 30, n. 1, p. 535-560, 1990.

JANJUA, M. R. S. A. Prediction and understanding: Quantum chemical framework of transition metals enclosed in a B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> inorganic nanocluster for adsorption and removal of DDT from the environment. **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 14, p. 10837-10847, 2021b.

JANJUA, M. R. S. A. Theoretical framework for encapsulation of inorganic B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanoclusters with alkaline earth metals for efficient hydrogen adsorption: a step forward toward hydrogen storage materials. **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 4, p. 2816-2828, 2021a.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. John wiley & sons, 2017.

JENSEN, F; TOFTLUND, H. Structure and stability of C<sub>24</sub> and B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> isomers. **Chemical physics letters**, v. 201, n. 1-4, p. 89-96, 1993.

JIANG, Z. N. et al. Comprehensive insight into the interfacial adsorption mechanism of pyridine derivatives by molecular dynamics simulations, GFN-xTB and first-principles calculations. **Surfaces and Interfaces**, v. 56, p. 105567, 2025.

JUÁREZ, A. R. et al. Stability, electronic and optical properties of the boron nitride cage (B<sub>47</sub>N<sub>53</sub>) from quantum mechanical calculations. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 111, p. 118-126, 2019.

KAEWMARAYA, T. et al. Novel green phosphorene as a superior chemical gas sensing material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 401, p. 123340, 2021.

KAVIANI, S.; SHAHAB, S.; SHEIKHI, M. Adsorption of alprazolam drug on the  $B_{12}N_{12}$  and  $Al_{12}N_{12}$  nano-cages for biological applications: A DFT study. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 126, p. 114473, 2021.

KNOPPE, S.; BÜRGI, T. Chirality in thiolate-protected gold clusters. **Accounts of chemical research**, v. 47, n. 4, p. 1318-1326, 2014.

KOENIS, M. A. J. et al. Taming conformational heterogeneity in and with vibrational circular dichroism spectroscopy. **Chemical Science**, v. 10, n. 33, p. 7680-7689, 2019.

KOETTGEN, J. et al. Ab initio calculation of the attempt frequency of oxygen diffusion in pure and samarium doped ceria. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 15, p. 9957–9973, 2017.

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

KOOPMANS, T. Ordering of wave functions and eigenenergies to the individual electrons of an atom. **Physica**, v. 1, p. 104-113, 1933.

KROTO, H. W. et al.  $C_{60}$ : Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985.

LACINSKA, E. M. et al. Raman optical activity of 1T-TaS<sub>2</sub>. **Nano Letters**, v. 22, n. 7, p. 2835-2842, 2022.

LARKI, S. et al. The Al, Ga and Sc dopants effect on the adsorption performance of  $B_{12}N_{12}$  nanocluster toward pnictogen hydrides. **Chemical Physics**, v. 526, p. 110424, 2019.

LEE, Y. C.; ZHU, W. The principle of minimal quantum fluctuations for the time-dependent Schrödinger equation. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 32, n. 17, p. 3127-3131, 1999.

LI, S. S. **Semiconductor Physical Electronics**. 2. ed., New York, NY: Springer, 2006.

LI, S. S.; LI, S. S. Scattering mechanisms and carrier mobilities in semiconductors. **Semiconductor Physical Electronics**, p. 183-211, 1993.

LI, X. et al. Ab initio Ehrenfest dynamics. **The Journal of chemical physics**, v. 123, n. 8, p. 084106, 2005.

LIEB, E. H.; SIMON, B. The Thomas-Fermi theory of atoms, molecules and solids. **Advances in mathematics**, v. 23, n. 1, p. 22-116, 1977.

LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of computational chemistry**, v. 33, n. 5, p. 580-592, 2012.

MA, S. et al. Pd-doped h-BN monolayer: A promising gas scavenger for SF<sub>6</sub> insulation devices. **Adsorption**, v. 26, n. 4, p. 619-626, 2020.

MA, W. et al. Chiral inorganic nanostructures. **Chemical reviews**, v. 117, n. 12, p. 8041-8093, 2017.

MAMUSI, F.; FARMANZADEH, D. Mechanism of ethanol steam reforming on B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> and Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nano-cages: A theoretical study. **Materials Today Communications**, v. 30, p. 103014, 2022.

MARX, D.; HUTTER, J. Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation. **Modern methods and algorithms of quantum chemistry**, v. 1, n. 301-449, p. 141, 2000.

MEHBOOB, M. et al. Computation assisted design and prediction of alkali-metal-centered B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanoclusters for efficient H<sub>2</sub> adsorption: new hydrogen storage materials. **Journal of Cluster Science**, v. 34, n. 3, p. 1237-1247, 2023.

MEINEKE, M. A. et al. OOPSE: An Object-Oriented Parallel Simulation Engine for molecular dynamics. **Journal of Computational Chemistry**, v. 26, n. 3, p. 252-271, 2005.

MONCADA, S.; PALMER, R. M.; HIGGS, E. A. Nitric oxide: physiology, pathophysiology, and pharmacology. **Pharmacological reviews**, v. 43, n. 2, p. 109-142, 1991.

MORGANTE, P.; PEVERATI, R. The devil in the details: A tutorial review on some undervalued aspects of density functional theory calculations. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 120, n. 18, p. e26332, 2020.

MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Funções de base: o ajuste variacional. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1-11, 2001.

NAMBA, A. M.; DA SILVA, V. B.; DA SILVA, C. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. **Eclética Química**, v. 33, p. 13-24, 2008.

NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 8, n. 1, p. e1327, 2018.

NEESE, F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 12, n. 5, p. e1606, 2022.

NEESE, F. The ORCA program system. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 73-78, 2012.

NEJATI, K. et al. A comparative DFT study on the interaction of cathinone drug with BN nanotubes, nanocages, and nanosheets. **Applied Surface Science**, v. 422, p. 763-768, 2017.

NOEI, M. Different electronic sensitivity of BN and AlN nanoclusters to SO<sub>2</sub> gas: DFT studies. **Vacuum**, v. 135, p. 44-49, 2017.

OKU, T. et al. Formation, atomic structures and properties of boron nitride and carbon nanocage fullerene materials. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, n. 7, p. 597-612, 2012.

OKU, T.; NISHIWAKI, A.; NARITA, I. Formation and atomic structure of  $B_{12}N_{12}$  nanocage clusters studied by mass spectrometry and cluster calculation. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 5, n. 5-6, p. 635-638, 2004.

ONSORI, S.; LIYAGHATI-DELSHAD, M. The effects of different Minnesota functionals on the sensitivity of boron nitride nanocluster to nitrogen dioxide. **Chemical Physics Letters**, v. 680, p. 22–27, 2017.

PADASH, R. et al. A comparative computational investigation of phosgene adsorption on  $(XY)_{12}$  ( $X = Al, B$  and  $Y = N, P$ ) nanoclusters: DFT investigations. **Journal of Cluster Science**, v. 30, p. 203-218, 2019.

PAKRAVAN, P.; SIADATI, S. A. A [1 + 2] cycloaddition instead of usual [2 + 3] cycloaddition between the  $B_{12}N_{12}$  cluster and methyl azide: Potential energy surface calculations and Born–Oppenheimer molecular dynamics simulations. **Progress in Reaction Kinetics and Mechanism**, v. 45, p. 1-10, 2020.

PANAHYAB, A.; SOLEYMANABADI, H. Ozone adsorption on a BN fullerene-like nanocage: A DFT study. **Main Group Chemistry**, v. 15, n. 4, p. 347-354, 2016.

PARR, R. G.; PEARSON, R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. **Journal of the American chemical society**, v. 105, n. 26, p. 7512-7516, 1983.

PARR, R. G.; SZENTPÁLY, L. V.; LIU, S. Electrophilicity index. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 9, p. 1922-1924, 1999.

PARTHA, R.; CONYERS, J. L. Biomedical applications of functionalized fullerene-based nanomaterials. **International Journal of Nanomedicine**, v. 4, p. 261-275, 2009.

PATEL, S. et al. Adsorption performance of  $C_{12}$ ,  $B_6N_6$  and  $Al_6N_6$  nanoclusters towards hazardous gas molecules: a DFT investigation for gas sensing and removal application. **Journal of Molecular Liquids**, v. 352, p. 118702, 2022.

PAUL, D. et al. Electronic and optical properties of  $C_{24}$ ,  $C_{12}X_6Y_6$ , and  $X_{12}Y_{12}$  ( $X = B, Al$  and  $Y = N, P$ ). **Journal of Molecular Modeling**, v. 24, n. 8, 2018.

PEARSON, R. G. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 83, n. 22, p. 8440-8441, 1986. ISSN: 0027-8424.

PEARSON, R. G. The principle of maximum hardness. **Accounts of Chemical Research**, v. 26, n. 5, p. 250-255, 1993.

PENG, S.; CHO, K. Ab initio study of doped carbon nanotube sensors. **Nano letters**, v. 3, n. 4, p. 513-517, 2003.

PENG, S. et al. Ab initio study of CNT NO<sub>2</sub> gas sensor. **Chemical Physics Letters**, v. 387, n. 4-6, p. 271-276, 2004.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical review B**, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.

PEYGHAN, A. A; SOLEYMANABADI, H. Computational study on ammonia adsorption on the X<sub>12</sub>Y<sub>12</sub> nano-clusters (X= B, Al and Y= N, P). **Current Science**, v. 108, n. 10, p. 1910-1914, 2015.

PINEDA-REYES, A. M. et al. Recent advances in ZnO-based carbon monoxide sensors: Role of doping. **Sensors**, v. 21, n. 13, p. 4425, 2021.

POTJE-KAMLOTH, K. Semiconductor junction gas sensors. **Chemical reviews**, v. 108, n. 2, p. 367-399, 2008.

PYROR, W. A. Biological effects of cigarette smoke, wood smoke, and the smoke from plastics: The use of electron spin resonance. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 13, n. 6, p. 659-676, 1992.

RAD, A. S. First principles study of Al-doped graphene as nanostructure adsorbent for NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O: DFT calculations. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 1217-1224, 2015.

RAD, A. S.; AYUB, K. A comparative density functional theory study of guanine chemisorption on Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, Al<sub>12</sub>P<sub>12</sub>, B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, and B<sub>12</sub>P<sub>12</sub> nano-cages. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 672, p. 161-169, 2016b.

RAD, A. S.; AYUB, K. Adsorption of pyrrole on Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, Al<sub>12</sub>P<sub>12</sub>, B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, and B<sub>12</sub>P<sub>12</sub> fullerene-like nano-cages; a first principles study. **Vacuum**, v. 131, p. 135-141, 2016c.

RAD, A. S.; AYUB, K. Enhancement in hydrogen molecule adsorption on B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nano-cluster by decoration of nickel. **International journal of hydrogen energy**, v. 41, n. 47, p. 22182-22191, 2016a.

RAD, A. S.; AYUB, K. O<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> sensing concept on extended surface of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocages modified by Nickel decoration: A comprehensive DFT study. **Solid State Sciences**, v. 69, p. 22-30, 2017.

RAHIMI, F.; ZABARADSTI, A. Photo-Induced Electron Transfer Process on Pristine and Sc-Substituted B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Nanocage as H<sub>2</sub>S Chemosensor: A Fully DFT and TD-DFT Study. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 27, n. 6, p. 1770-1777, 2017.

RAKIB HOSSAIN, Md. et al. First-principles study of the adsorption of chlormethine anticancer drug on C<sub>24</sub>, B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> and B<sub>12</sub>C<sub>6</sub>N<sub>6</sub> nanocages. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1197, p. 113156, 2021.

RAVAN, B. A.; JAFARI, H. DFT study on electronic and optical properties of halogen-adsorbed hexagonal boron nitride. **Computational Condensed Matter**, v. 21, p. e00416, 2019.

RAVISHANKARA, A. R.; DANIEL, J. S.; PORTMANN, R. W. Nitrous Oxide (N<sub>2</sub>O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century. **Science**, v. 326, n. 5949, p. 123-125, 2009.

REZAEI-SAMETI, M.; ZAMANIAN, F. The NBO, AIM, MEP, thermodynamic and quantum parameters investigations of Pyrrole 2-carboxylic acid molecule adsorption on the pristine and Ni doped B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nano cage. **Journal of Physical and Theoretical Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 15-28, 2019.

ROEPSTORFF, G. **Path integral approach to quantum physics: an introduction**. Springer Science & Business Media, 2012.

ROY, D. et al. Density functional theory study of the sensing of ozone gas molecules by using fullerene-like Group-III nitride nanostructures. **Physica B: Condensed Matter**, v. 650, p. 414553, 2023.

SAJID, H. et al. DFT outcome for comparative analysis of Be<sub>12</sub>O<sub>12</sub>, Mg<sub>12</sub>O<sub>12</sub> and Ca<sub>12</sub>O<sub>12</sub> nanocages toward sensing of N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, NO, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> and SO<sub>3</sub> gases. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1211, p. 113694, 2022.

SAMADIZADEH, M.; PEYGHAN, A. A.; RASTEGAR, S. F. Sensing behavior of BN nanosheet toward nitrous oxide: a DFT study. **Chinese Chemical Letters**, v. 26, n. 8, p. 1042-1045, 2015.

SANDERS, R. D. et al. Biologic Effects of Nitrous Oxide. **Anesthesiology**, v. 109, n. 4, p. 707-722, 2008.

SARKAR, R.; KUNDU, T. K. Density functional theory studies on PVDF/ionic liquid composite systems. **Journal of Chemical Sciences**, v. 130, n. 8, p. 115, 2018.

SCHLEICH, W. P. et al. Schrödinger equation revisited. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, n. 14, p. 5374-5379, 2013.

SELAHVARI, F.; KARIMIAN, H.; SHAMLOUEI, H. R. Theoretical study of adsorption of sodium, lithium, magnesium and calcium chloride and sulfate salts by pure and Sc-doped B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocages and pure boron nitride nanosheet. **Diamond and Related Materials**, v. 145, p. 111155, 2024.

SHAKERZADEH, E. A DFT study on the formaldehyde (H<sub>2</sub>CO and (H<sub>2</sub>CO)<sub>2</sub>) monitoring using pristine B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocluster. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 78, p. 1-9, 2016.

SHAKERZADEH, E.; KHODAYAR, E.; NOORIZADEH, S. Theoretical assessment of phosgene adsorption behavior onto pristine, Al- and Ga-doped B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> and B<sub>16</sub>N<sub>16</sub> nanoclusters. **Computational Materials Science**, v. 118, p. 155–171, 2016.

SHAKERZADEH, E.; MIRZAVAND, H.; MAHDAVIFAR, Z. A comparative DFT study on prospective application of C<sub>24</sub>, Si<sub>12</sub>C<sub>12</sub>, B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, B<sub>12</sub>P<sub>12</sub>, Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, and Al<sub>12</sub>P<sub>12</sub> nanoclusters as suitable anode materials for magnesium-ion batteries (MIBs). **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 140, p. 115161, 2022.

SHAMIM, S. Ud. Et al. Theoretical investigation of emodin conjugated doped B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage by means of DFT, QTAIM and PCM analysis. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 136, p. 115027, 2022.

SHAO, Y. et al. Shining light on chiral inorganic nanomaterials for biological issues. **Theranostics**, v. 11, n. 19, p. 9262, 2021.

SHICHIBU, Y. et al. Chiroptical activity of Au<sub>13</sub> clusters: experimental and theoretical understanding of the origin of helical charge movements. **Nanoscale Advances**, v. 3, n. 4, p. 1005-1011, 2021.

SHIGETA, Y. Quantal Cumulant Mechanics as Extended Ehrenfest Theorem. *In: Advances in Quantum Mechanics*. InTech, 2013.

SHOKUHI, R. A. D. A. DFT study of nitrous oxide adsorption on the surface of Pt-decorated graphene. **Physical Chemistry Research**, v. 4, n. 4, p. 619-626, 2016.

SILVA, A. L. P.; SOUSA, N. S.; VARELA JÚNIOR, J. J. G. Theoretical studies with B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> as a toxic gas sensor: a review. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 25, n. 1, 2023.

SILVA, A. L. P. et al. Quantum chemical DFT study of the interaction between molecular oxygen and FeN<sub>4</sub> complexes, and effect of the macrocyclic ligand. **Journal of Molecular Modeling**, v. 20, p. 1-10, 2014a.

SILVA, A. L. P. et al. CO bonding in FeN<sub>4</sub> complexes and the effect of the macrocycle ligand: A DFT study. **Polyhedron**, v. 67, p. 36-43, 2014b.

SILVA, A. L. P. et al. Theoretical study of putrescine and X<sub>12</sub>Y<sub>12</sub> (X=Al, B and Y=N, P) nanocage interactions. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 23, n. 4, p. 108, 2021.

SILVA, A. L. P.; SILVA, A. C. A.; VARELA JÚNIOR, J. J. G. Putrescine adsorption on pristine and Cu-decorated B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocages: A density functional theory study. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1215, p. 113836, 2022.

SILVA, A. L. P.; VARELA JÚNIOR, J. J. G. Carbon monoxide interaction with B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage with and without an external electric field: a DFT study. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 24, n. 1, p. 1, 2022.

SILVA, A. L. P.; VARELA JÚNIOR, J. J. G. Density Functional Theory Study of Cu-Modified B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Nanocage as a Chemical Sensor for Carbon Monoxide Gas. **Inorganic Chemistry**, v. 62, n. 5, p. 1962-1934, 2023.

SILVA, A. L. P.; VARELA JÚNIOR, J. J. G. MB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> (M = Fe–Zn) Nanocages for Cyanogen Chloride Detection: A DFT Study. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 34, n. 1, p. 302-312, 2024.

SMITH, A. L.; BREITWIESER, R. Richardson-Dushman Equation Monograph. **Journal of Applied Physics**, v. 41, n. 1, p. 436-437, 1970.

SOLIMANNEJAD, M.; NOORMOHAMMADBEIGI, M. HNO detection by nanosized B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> cage: a DFT/TDDFT study. **Physical Chemistry Research**, v. 4, n. 4, p. 693-706, 2016.

SOLTANI, A. et al. The study of SCN<sup>-</sup> adsorption on B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> and B<sub>16</sub>N<sub>16</sub> nano-cages. **Superlattices and Microstructures**, v. 75, p. 716-724, 2014.

SOLTANI, A.; JAVAN, M. B. Carbon monoxide interactions with pure and doped B<sub>11</sub>XN<sub>12</sub> (X= Mg, Ge, Ga) nano-clusters: a theoretical study. **RSC advances**, v. 5, n. 110, p. 90621-90631, 2015.

SOURI, M. Density functional theory study of Ni-modified B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocages as promising nonlinear optical materials. **Chemical Physics Letters**, v. 830, p. 140769, 2023.

SOUSA, N. S. et al. DFT Analysis of Dynamic, Charge, and TD-DFT Properties of Doped, Encapsulated, and Decorated First-Row Transition Metals on B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Nanocage: Part 2. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 34, n. 8, p. 3576–3588, 2024a.

SOUSA, N. S. et al. Cu-modified B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage as a chemical sensor for nitrogen monoxide gas: a density functional theory study. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 25, n. 12, p. 248, 2023.

SOUSA, N. S. et al. DFT study of TM (Sc – Zn) modified B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage as sensor for N<sub>2</sub>O gas selective detection. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 378, p. 115841, 2024b.

SOUSA, N. S. et al. Theoretical study of dibenzotetraaza[14]annulene complexes with first row transition metals. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1054, p. 93-99, 2015.

STEINFELD, J. I. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. **Environment: Science and Policy for Sustainable Development**, v. 40, n. 7, p. 26, 1998.

STROUT, D. L. Structure and stability of boron nitrides: Isomers of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 15, p. 3364-3366, 2000.

SUTRADHAR, T.; MISRA, A. Theoretical study on the nonlinear optical property of boron nitride nanoclusters functionalized by electron donating and electron accepting groups. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 125, n. 12, p. 2436-2445, 2021.

SWEENEY, B. et al. Toxicity of bone marrow in dentists exposed to nitrous oxide. **BMJ**, v. 291, n. 6495, p. 567-569, 1985.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry**: introduction to advanced electronic structure theory. Courier Corporation, 1996.

SZABÓ, Z. et al. Synthesis and Vibrational Circular Dichroism Analysis of N-Heterocyclic Carbene Precursors Containing Remote Chirality Centers. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 23, n. 7, p. 3471, 2022.

TAHMASEBI, E.; SHAKERZADEH, E.; BIGLARI, Z. Theoretical assessment of the electro-optical features of the group III nitrides (B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub> and Ga<sub>12</sub>N<sub>12</sub>) and group IV carbides

(C<sub>24</sub>, Si<sub>12</sub>C<sub>12</sub> and Ge<sub>12</sub>C<sub>12</sub>) nanoclusters encapsulated with alkali metals (Li, Na and K). **Applied Surface Science**, v. 363, p. 197-208, 2016.

TANG, J.; ZHAO, L. Structural Control and Chiroptical Response in Intrinsically Tetra- and Pentanuclear Chiral Gold Clusters. **Inorganic Chemistry**, v. 61, n. 11, p. 4541-4549, 2022.

TUCKERMAN, M. E.; MARTYNA, G. J. Understanding modern molecular dynamics: Techniques and applications. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 2, p. 159-178, 2000.

UEHLING, E. A.; UHLENBECK, G. E. Transport phenomena in einstein-bose and fermi-dirac gases. I. **Physical Review**, v. 43, n. 7, p. 552, 1933.

VADALKAR, S. et al. An ab-initio study of the C<sub>18</sub> nanocluster for hazardous gas sensor application. **ChemistrySelect**, v. 7, n. 3, p. e202103874, 2022.

VAHABI, V.; SOLEYMANABADI, H. A quantum mechanical analysis of the electronic response of BN nanocluster to formaldehyde. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 60, n. 1, p. 34-39, 2016.

VESSALLY, E.; BEHMAGHAM, F.; MASSUOMI, B.; HOSSEINIAN, A.; NEJATI, K. Selective detection of cyanogen halides by BN nanocluster: a DFT study. **Journal of Molecular Modeling**, v. 23, p. 1-9, 2017a.

VESSALLY, E. et al. The ClCN adsorption on the pristine and Al-doped boron nitride nanosheet, nanocage, and nanocone: density functional studies. **Thin Solid Films**, v. 645, p. 363-369, 2018.

VESSALLY, E. et al. The Hartree-Fock exchange effect on the CO adsorption by the boron nitride nanocage. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 87, p. 308-311, 2017b.

VEVED, A.; EUJH, G. W.; DJONGYANG, N. Study of the chemical softness, chemical hardness, chemical stability and interaction energy of the piezoelectric composite:  $(-\text{CH}_2 - \text{CF}_2 -)_3 / \text{nHfO}_2$ . **Polymer Bulletin**, v. 78, p. 4977-4986, 2021.

VISHERATINA, A.; KOTOV, N. A. Inorganic nanostructures with strong chiroptical activity. **CCS Chemistry**, v. 2, n. 3, p. 583-604, 2020.

WANG, J.-Q. et al. Chiroptical activity enhancement via structural control: the chiral synthesis and reversible interconversion of two intrinsically chiral gold nanoclusters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 6, p. 2384-2390, 2019.

WANG, R.; ZHANG, D. Theoretical study of the adsorption of carbon monoxide on pristine and silicon-doped boron nitride nanotubes. **Australian Journal of Chemistry**, v. 61, n. 12, p. 941-945, 2008.

WARNER, D. S.; WARNER, M. A.; SANDERS, R. D. Biologic Effects of Nitrous Oxide: A Mechanistic and Toxicologic Review. **Anesthesiology**, v. 109, n. 4, p. 707-722, 2008.

YAO, X. et al. Tailoring the adsorption behaviors of flucytosine on  $B_nN_n$  ( $n= 12, 16, 20,$  and  $24$ ) nanocage scaffolds: a computational insight on drug delivery applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 678, p. 132481, 2023.

YONG, Y. et al. The cluster-assembled nanowires based on  $M_{12}N_{12}$  ( $M= Al$  and  $Ga$ ) clusters as potential gas sensors for  $CO$ ,  $NO$ , and  $NO_2$  detection. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 31, p. 21431-21441, 2016.

YOOSEFIAN, M. Powerful greenhouse gas nitrous oxide adsorption onto intrinsic and Pd doped Single walled carbon nanotube. **Applied Surface Science**, v. 392, p. 225–230, 2017.

YUAN, S. F. et al. A Ligand-Protected Golden Fullerene: The Dipyridylamido  $Au_{32}^{8+}$  Nanocluster. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 58, n. 18, p. 5906-5909, 2019.

ZHANG, X. et al. Experimental sensing and density functional theory study of  $H_2S$  and  $SOF_2$  adsorption on Au-modified graphene. **Advanced Science**, v. 2, n. 11, p. 1500101, 2015.

ZHANG, Y. et al. Unveiling regularities of  $B_{12}N_{12}$ -X nanocages as a drug delivery vehicle for the nitrosourea: the influence of periods and groups. **Journal of Molecular Liquids**, v. 393, p. 123607, 2024.

ZHAO, Y. et al. Fabrication and characterization of the H/J-type aggregates astaxanthin / bovine I serum albumin / chitosan nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 223, p. 1186-1195, 2022.

ZHAO, Z.; LI, Z.; WANG, Q. Structures, electronic and magnetic properties of transition metal atoms encapsulated in  $B_{12}N_{12}$  cage. **Chemical Physics Letters**, v. 739, p. 136922, 2020.

ZHU, S.; SUN, M. Electronic circular dichroism and Raman optical activity: Principle and applications. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 56, n. 7, p. 553–587, 2021.

ZHU, Y. et al. Enantioseparation of  $Au_{20}(PP_3)_4Cl_4$  clusters with intrinsically chiral cores. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 29, p. 9059-9063, 2018.

ZHU, Y. C. et al. Hollow boron nitride (BN) nanocages and BN-nanocage-encapsulated nanocrystals. **Chemistry - A European Journal**, v. 10, n. 15, p. 3667-3672, 2004.

## APÊNDICE A – LISTA DE ARTIGOS

### Os resultados do trabalho descrito nesta tese, foram publicados nos seguintes artigos:

- ✿ Silva, A. L. P.; Sousa, N. de S.; Varela Júnior, J. de J. G. Theoretical studies with B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> as a toxic gas sensor: a review. **J. Nanopart. Res.** 25 (2023). DOI: [10.1007/s11051-023-05667-9](https://doi.org/10.1007/s11051-023-05667-9)
- ✿ Sousa, N. de S.; Silva, A. L. P.; Silva, A. C. A.; Varela Júnior, J. de J. G. Cu-modified B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage as a chemical sensor for nitrogen monoxide gas: A Density Functional Theory study. **J. Nanopart. Res.** 25 (2023) 248. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-023-05898-w>
- ✿ Sousa NS, Silva ALP, Silva ACA, Varela Júnior JJG. DFT Study of First Row Transition Metals Doped, Encapsulated and Decorated on B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Nanocage: Parte 1 - Structural, Energetic and Electronic Properties. **J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.** (2024). <https://doi.org/10.1007/s10904-024-03071-x>
- ✿ Sousa NS, Silva ALP, Silva ACA, Varela Júnior JJG. DFT Analysis of Dynamic, Charge, and TD-DFT Properties of Doped, Encapsulated, and Decorated First-Row Transition Metals on B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Nanocage: Part 2, **J. Inorg. Organomet. Polym.** v. 34, n. 8, p. 3576–3588 (2024). <https://doi.org/10.1007/s10904-024-03025-3>
- ✿ Sousa, N. S.; Nascimento, W. C. L.; Silva, A. L. P.; Varela Júnior, J. J. G. DFT study of TM (Sc – Zn) modified B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage as sensor for N<sub>2</sub>O gas selective detection, **Sensors and Actuators A: Physical.** 378, 115841 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.sna.2024.115841>

### Outras publicações durante o doutorado:

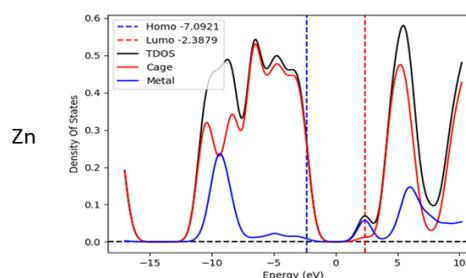
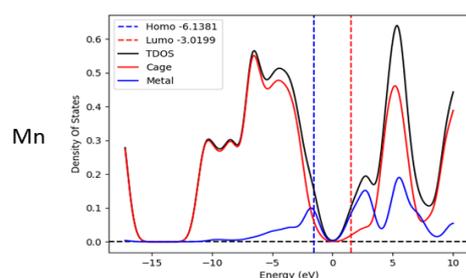
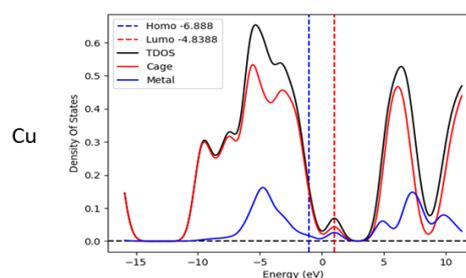
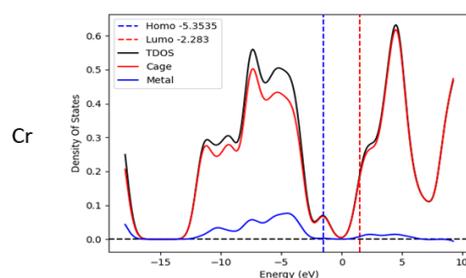
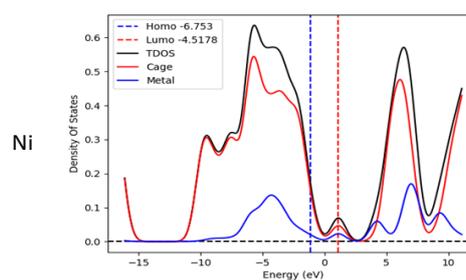
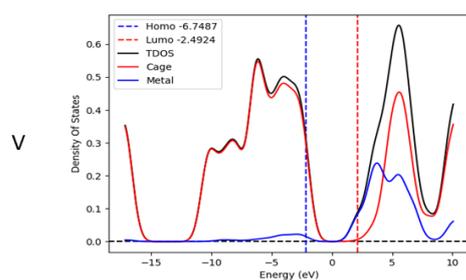
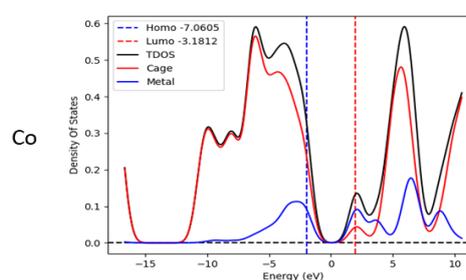
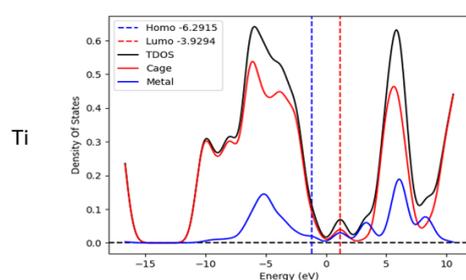
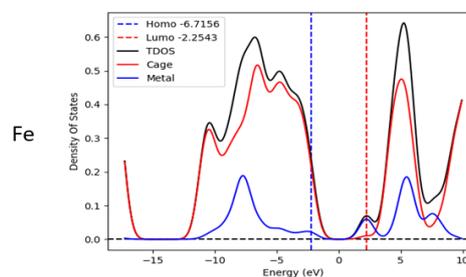
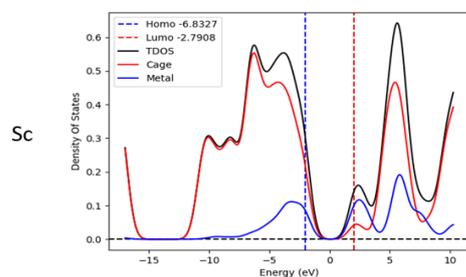
- ✿ Sousa, N. S.; Silva, R. P.; Varela Júnior, J. J. G.; Maciel, A. P. Advances in Selective Detection of Cadaverine by Electronic, Optical, and Work Function Sensors Based on Cu-Modified B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> and Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Nanocages: A Density Functional Theory (DFT) Study. **Langmuir.** 40, 23310-23323 (2024). DOI: [10.1021/acs.langmuir.4c02699](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c02699)
- ✿ Sousa, N. S.; Varela Júnior, J. J. G. DFT Study of Transition Metal-Modified B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Nanocage for Efficient COCl<sub>2</sub> Detection: Advances Toward High-Sensitivity Materials to Phosgene Sensing. **Langmuir.** (2025). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c04850>
- ✿ JUNIOR, Carlos Alberto Lira *et al.* Química computacional: uma revisão sobre métodos, fundamentos e aplicações científicas. **Cuadernos de Educación y Desarrollo**, v. 17, n. 1, p. e7238-e7238, 2025. <https://doi.org/10.55905/cuadv17n1-080>
- ✿ DO NASCIMENTO, Wellington da Conceição Lobato *et al.* STUDY OF HETEROGENEOUS CATALYSTS IN TRANSESTERIFICATION FOR BIODIESEL PRODUCTION. **Revista Multidisciplinar do Nordeste Mineiro**, v. 2, n. 01, p. 1-16, 2025. [10.61164/rmnm.v2i01.3464](https://doi.org/10.61164/rmnm.v2i01.3464)

### Manuscritos submetidos para publicação:

- ✿ Sousa NS, Silva ALP, Varela Júnior JJG, Rodrigues NM. Theoretical study of SO<sub>2</sub> selective detection from the Cr-modified B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>. **ACS Omega.** (2025).

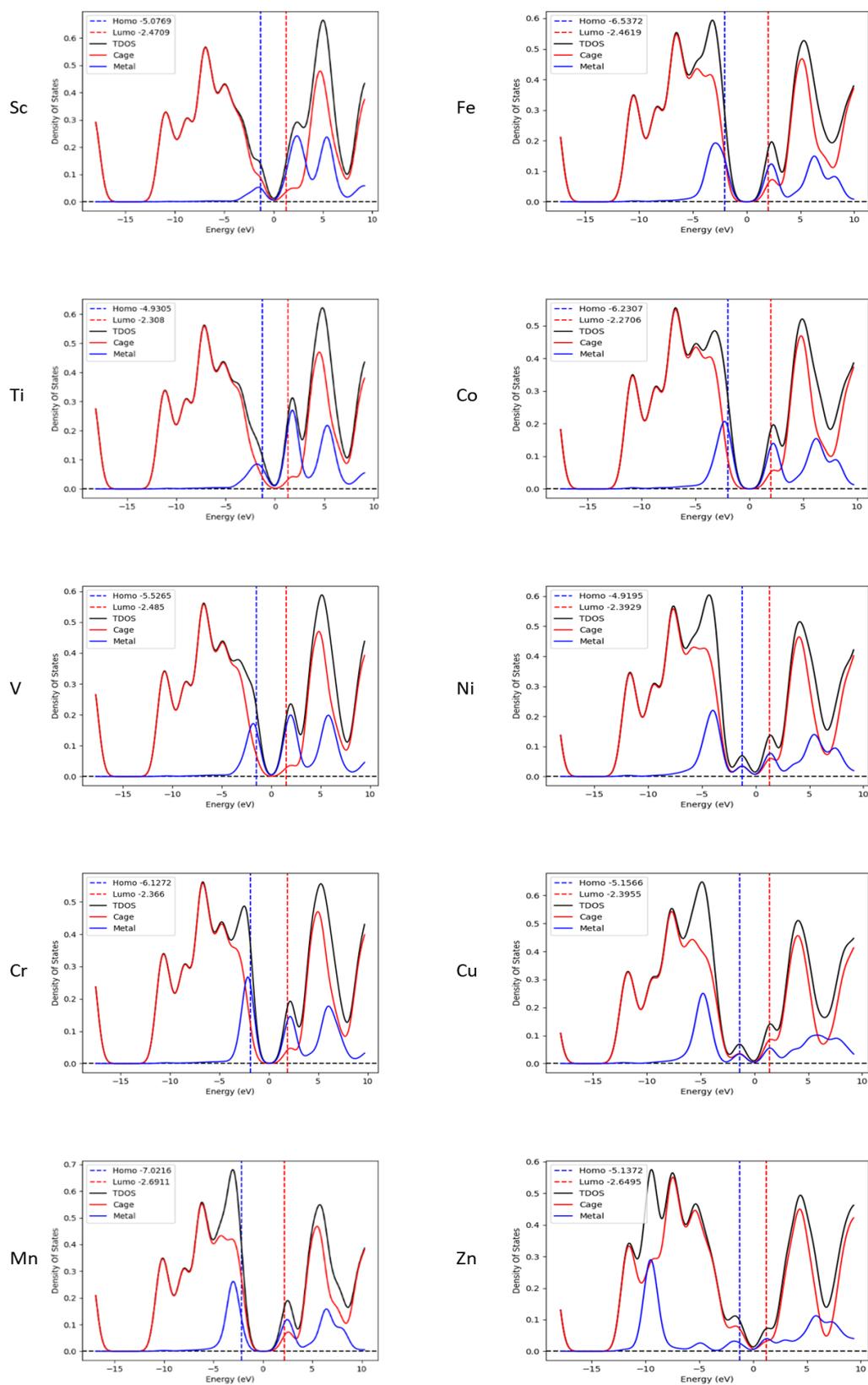
# APÊNDICE B – GRÁFICOS PDOS DOS SISTEMAS DOPADOS TMB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> (E-E<sub>F</sub>)

## TMB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> Systems



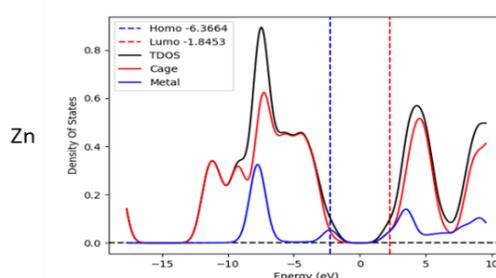
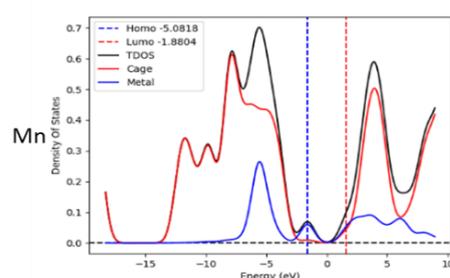
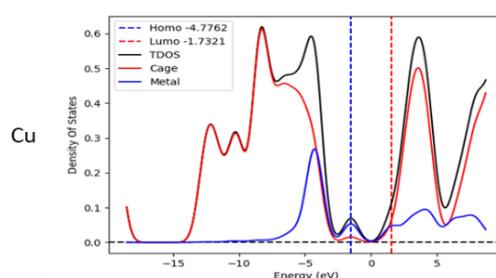
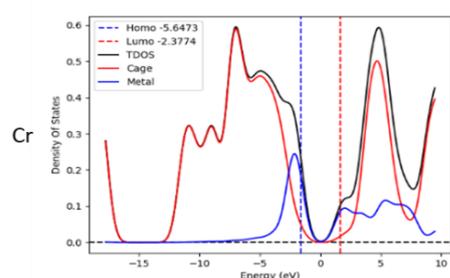
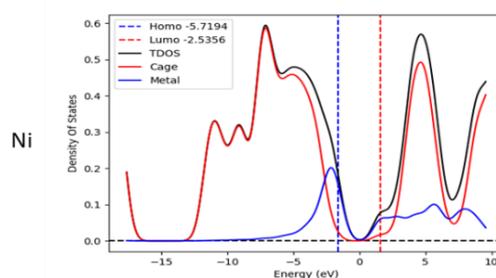
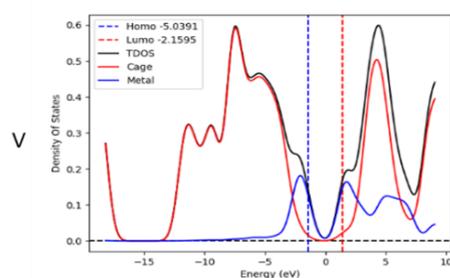
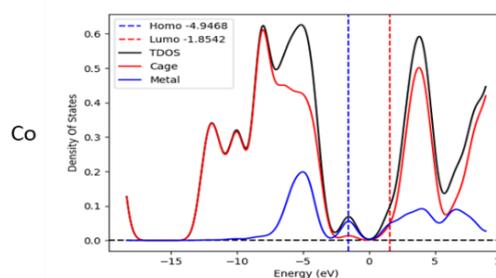
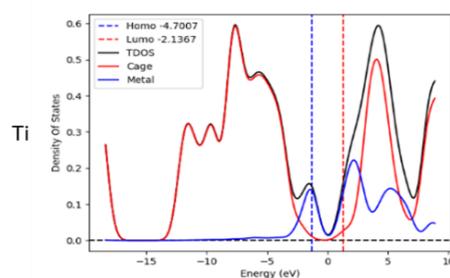
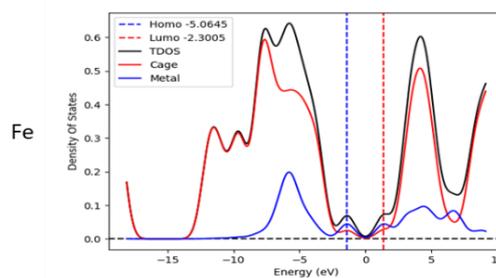
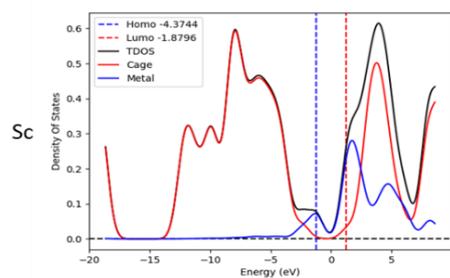
## APÊNDICE C – GRÁFICOS PDOS DOS SISTEMAS DOPADOS $B_{12}N_{11}TM$ ( $E-E_F$ )

### $B_{12}N_{11}TM$ Systems



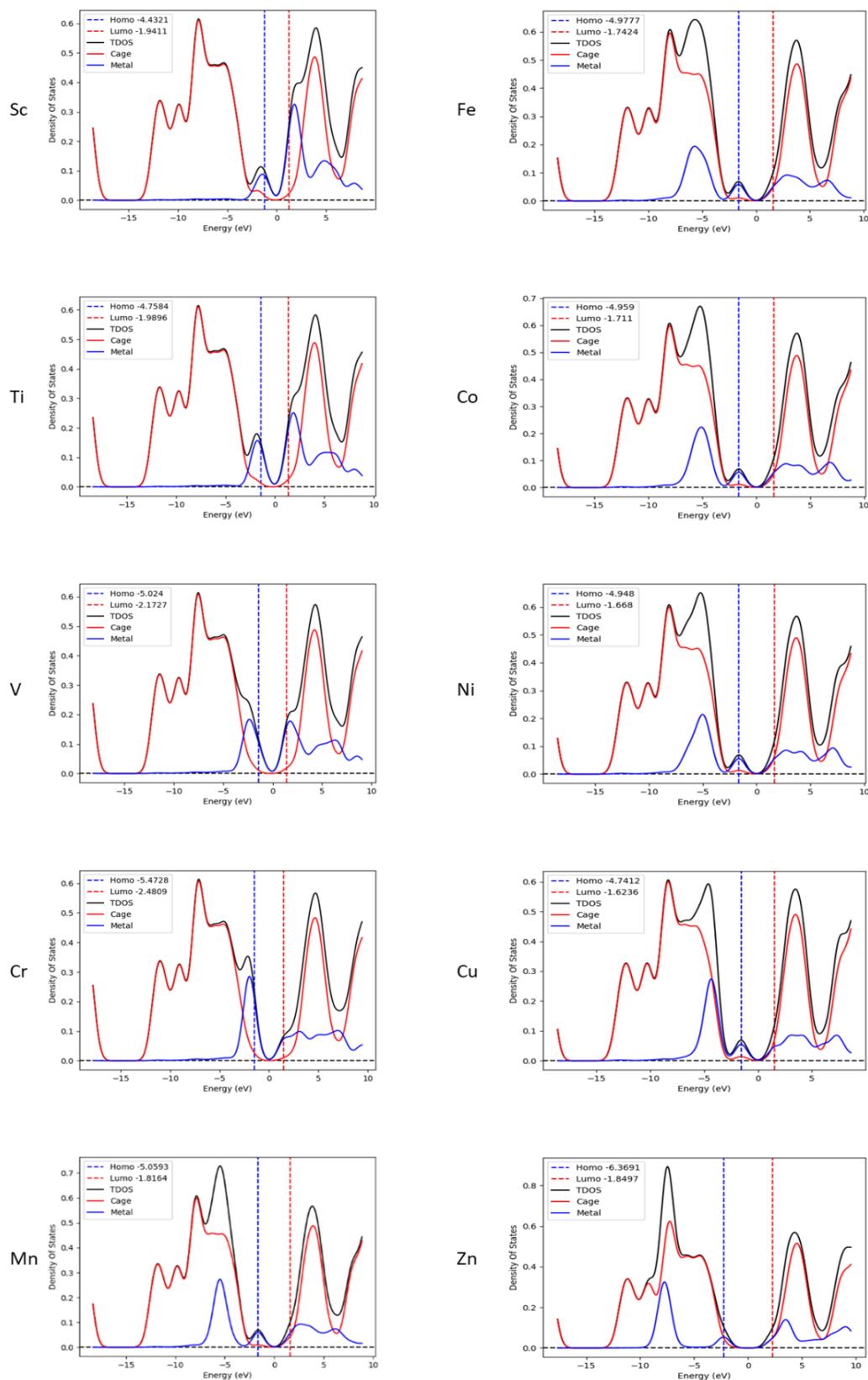
# APÊNDICE D – GRÁFICOS PDOS DOS SISTEMAS DECORADOS TM@B<sub>64</sub> (E-E<sub>F</sub>)

## TM@b<sub>64</sub> Systems



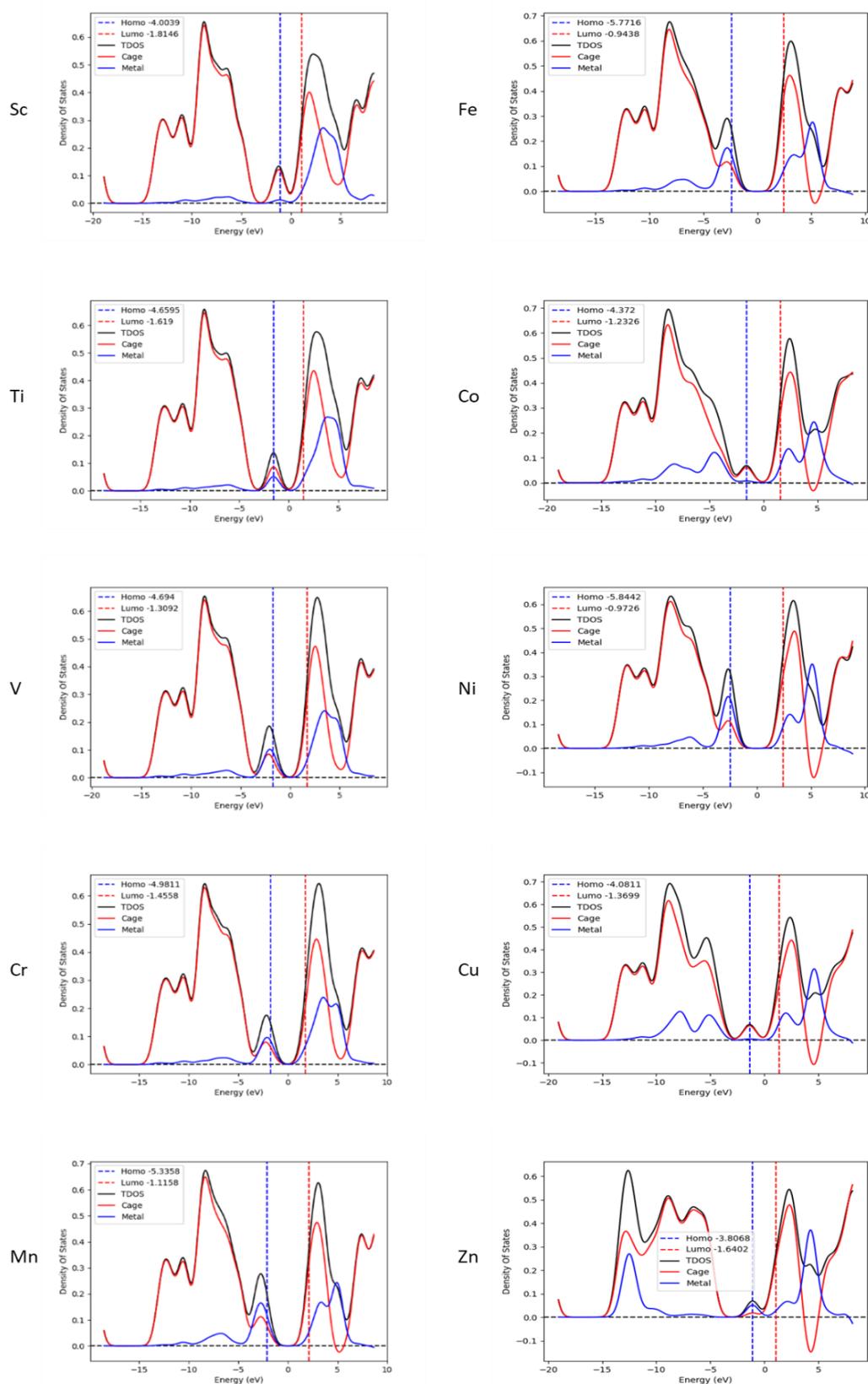
# APÊNDICE E – GRÁFICOS PDOS DOS SISTEMAS DECORADOS TM@B<sub>66</sub> (E-E<sub>F</sub>)

## TM@b<sub>66</sub> Systems



## APÊNDICE F – GRÁFICOS PDOS: SISTEMAS ENCAPSULADOS TMB<sub>12</sub>N<sub>12</sub> (E-E<sub>F</sub>)

### TM@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Systems





## APÊNDICE H – TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS PARA OS SISTEMAS B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> MODIFICADOS

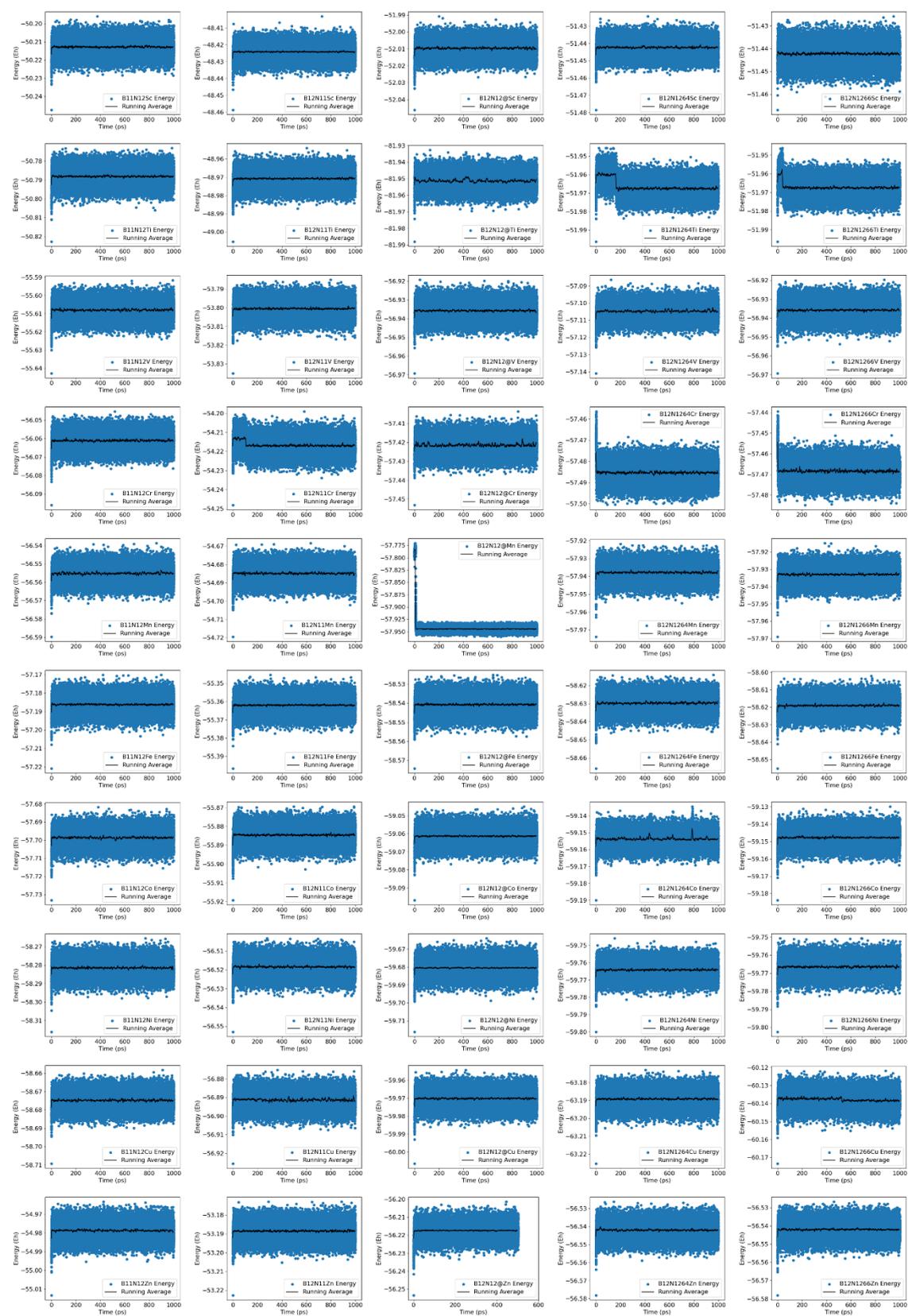
Força do Oscilador (f), comprimento de onda de absorção máxima ( $\lambda_{\max}$ ), energia (E) transições de maior contribuição para formação dos picos.

Sistemas	f	$\lambda_{\max}$	E (eV)	Atribuição	Sistemas	f	$\lambda_{\max}$	E (eV)	Atribuição
ScB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,04	190,6	6,5	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (35%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (20%)	B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Fe	0,07	239,6	5,2	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (22%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (19%)
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Sc	0,02	225,5	5,5	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (74%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (17%)		0,01	404,2	3,1	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (56%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (14%)
	0,12	312,8	4,0	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (60%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (17%)		0,00	870,3	1,4	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (81%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (8%)
Sc@b <sub>64</sub>	0,11	324,4	3,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (24%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (16%)	Fe@b <sub>64</sub>	0,07	251,9	4,9	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (41%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (27%)
	0,09	487,4	2,5	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (56%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (31%)		0,08	490,6	2,5	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (82%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (13%)
	0,05	946,3	1,3	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (93%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (5%)	Fe@b <sub>66</sub>	0,08	206,1	6,0	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (35%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (19%)
Sc@b <sub>66</sub>	0,10	246,6	5,0	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (38%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (25%)		0,07	269,7	4,6	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (94%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (3%)
	0,25	358,4	3,5	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (37%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (30%)		0,11	335,7	3,7	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (19%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (75%)
	0,13	492,1	2,5	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (44%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (51%)		0,10	368,4	3,4	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (92%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (3%)
Sc@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0,01	219,7	5,6	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (32%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (20%)		0,02	592,9	2,1	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (60%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (39%)
	0,02	379,1	3,3	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (73%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (16%)	Fe@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0,02	254,2	4,9	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (63%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (26%)
TiB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,02	227,7	5,4	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (21%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (19%)		0,00	257,7	4,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (46%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (29%)
	0,19	420,5	2,9	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (96%)	CoB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,02	181	6,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (57%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (21%)
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Ti	0,04	275,1	4,5	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (36%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (35%)		0,18	258,5	4,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (94%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (2%)
	0,02	792,3	1,6	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (71%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (24%)	B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Co	0,02	187,9	6,6	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (46%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (19%)
Ti@b <sub>64</sub>	0,03	286	4,3	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (33%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (25%)		0,09	254,5	4,9	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (91%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (2%)
	0,16	402,8	3,1	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (60%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (19%)		0,02	432	2,9	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (77%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (12%)
	0,03	832,1	1,5	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (93%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (4%)	Co@b <sub>64</sub>	0,01	211,2	5,9	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (26%) H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (19%)
Ti@b <sub>66</sub>	0,03	237,3	5,2	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (42%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (22%)		0,18	254,9	4,9	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (32%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (25%)
	0,27	338,9	3,7	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (41%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (41%)		0,07	337,6	3,7	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (51%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (32%)
Ti@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0,04	183,2	6,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (52%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (31%)		0,05	609,7	2,0	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (55%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (26%)
	0,14	323,7	3,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (73%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (21%)	Co@b <sub>66</sub>	0,08	257,8	4,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (91%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (4%)
VB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,00	223,2	5,6	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (38%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (27%)		0,10	334,6	3,7	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (27%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (68%)
	0,01	374,9	3,3	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (53%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (42%)		0,08	556,8	2,2	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (86%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (11%)
	0,00	642,7	1,9	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (87%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (12%)	Co@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0,01	231,9	5,3	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (32%) H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (23%)
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> V	0,08	282,8	4,4	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (58%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (16%)		0,01	373,8	3,3	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (99%)
	0,01	670,7	1,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (78%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (12%)		0,00	460,4	2,7	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (99%)
	0,00	680,7	1,8	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (51%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (40%)	NiB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,07	214,8	5,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (71%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (17%)
V@b <sub>64</sub>	0,03	262,2	4,7	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (60%) H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (23%)		0,01	306,8	4,0	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (37%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (60%)
	0,04	335,4	3,7	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (60%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (35%)		0,02	397,6	3,1	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (74%) H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (15%)
	0,11	430	2,9	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (39%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (38%)		0,00	638,2	1,9	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (92%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (6%)
	0,01	732,9	1,7	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (84%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (11%)	B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Ni	0,04	226,3	5,5	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (67%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (13%)
V@b <sub>66</sub>	0,02	232	5,3	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (28%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (17%)		0,03	315,4	3,9	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (35%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (31%)
						0,01	951,3	1,3	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (98%)

	0,29	318,9	3,9	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (50%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (22%)	Ni@b <sub>64</sub>	0,01	193,9	6,4	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (27%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (15%)
	0,08	525,3	2,4	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (68%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (22%)		0,07	233,7	5,3	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (45%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (19%)
V@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0,03	218,3	5,7	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (27%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (14%)		0,02	319,5	3,9	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (63%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (29%)
	0,08	304	4,1	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (47%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (28%)		0,03	417,6	3,0	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (95%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (3%)
CrB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,02	237,2	5,2	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (47%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (24%)	Ni@b <sub>66</sub>	0,18	256	4,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (93%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (2%)
	0,05	316,3	3,9	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (88%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (6%)		0,08	369,5	3,4	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (92%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (2%)
	0,01	325,6	3,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (77%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (15%)		0,08	556,3	2,2	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (88%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (11%)
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Cr	0,08	260,5	4,8	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (57%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (21%)	Ni@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0,01	182,2	6,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (77%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (7%)
	0,08	305,7	4,1	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (55%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (16%)		0,02	212,1	5,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (69%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (21%)
Cr@b <sub>64</sub>	0,02	262,9	4,7	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (58%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (16%)	CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,04	171	7,2	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (27%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (20%)
	0,07	336,9	3,7	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (51%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (38%)		0,02	268,5	4,6	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (96%)
	0,07	408,8	3,0	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (47%)	B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Cu	0,02	413,6	3,0	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (98%)
Cr@b <sub>66</sub>	0,04	228,7	5,4	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (38%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (27%)		0,10	181,5	6,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (57%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (12%)
	0,15	303,3	4,1	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (58%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (26%)		0,04	287,2	4,3	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (88%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (8%)
	0,07	461,7	2,6	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (49%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (46%)	Cu@b <sub>64</sub>	0,01	212	5,8	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (28%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (21%)
Cr@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0,04	183	6,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (37%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (28%)		0,27	257,9	4,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (94%)
	0,06	279,8	4,4	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (85%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (11%)		0,03	332,1	3,7	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (91%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (4%)
	0,01	286,3	4,3	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (45%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (30%)	Cu@b <sub>66</sub>	0,07	227,5	5,5	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (80%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (15%)
MnB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,02	211,6	5,9	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (35%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (19%)		0,24	260,5	4,8	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (39%) H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (29%)
	0,01	374,5	3,3	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (96%)		0,07	362,6	3,4	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (92%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (2%)
	0,00	400,4	3,1	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (97%)		0,06	601,0	2,0	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (95%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (2%)
	0,00	525,6	2,4	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (99%)		0,02	212	5,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (65%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (31%)
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Mn	0,04	234,8	5,3	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (38%) H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (26%)	Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0,02	212	5,8	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (30%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (20%)
	0,07	296,6	4,2	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (60%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (30%)		0,03	495,7	2,5	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (98%)
	0,03	818,9	1,5	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (94%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (2%)	ZnB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,01	189,2	6,6	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (41%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (10%)
Mn@b <sub>64</sub>	0,08	227	5,5	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (60%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (21%)		0,03	257,3	4,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (79%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (19%)
	0,17	277,7	4,5	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (52%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (41%)		0,03	396,1	3,1	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (96%)
	0,16	360,9	3,4	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (22%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (74%)	B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Zn	0,02	547,4	2,3	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (98%)
	0,09	540,2	2,3	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (72%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (26%)		0,10	222,4	5,6	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (33%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (22%)
Mn@b <sub>66</sub>	0,06	217,6	5,7	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (30%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (25%)	Zn@b <sub>64</sub>	0,01	412,8	3,0	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (89%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (8%)
	0,19	271,1	4,6	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (9%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (89%)		0,12	167,6	7,4	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (38%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (36%)
	0,14	358	3,5	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (22%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (75%)		0,16	194,3	6,4	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (88%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (7%)
	0,08	536,1	2,3	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (76%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (22%)		0,22	224,7	5,5	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (88%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (9%)
Mn@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0,01	272,9	4,5	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (39%) H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (31%)	Zn@b <sub>66</sub>	0,98	268,3	4,6	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (97%)
	0,02	339,6	3,7	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (74%) H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (14%)		0,10	167,6	7,4	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (46%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (31%)
	0,03	256,7	4,8	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (96%) H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (2%)		0,16	194,4	6,4	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (86%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (8%)
FeB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	0,02	355,8	3,5	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (57%) H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (23%)	Zn@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	0,22	224,3	5,5	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (85%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (12%)
	0,01	539,1	2,3	H( $\beta$ ) $\rightarrow$ L( $\beta$ ) (58%) H-1( $\beta$ ) $\rightarrow$ L+1( $\beta$ ) (39%)		1,00	268,1	4,6	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (97%)
						0,06	180,1	6,9	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (32%) H-1( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L+1( $\alpha$ ) (25%)
						0,13	269	4,6	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (94%)
						0,09	454	2,7	H( $\alpha$ ) $\rightarrow$ L( $\alpha$ ) (97%)

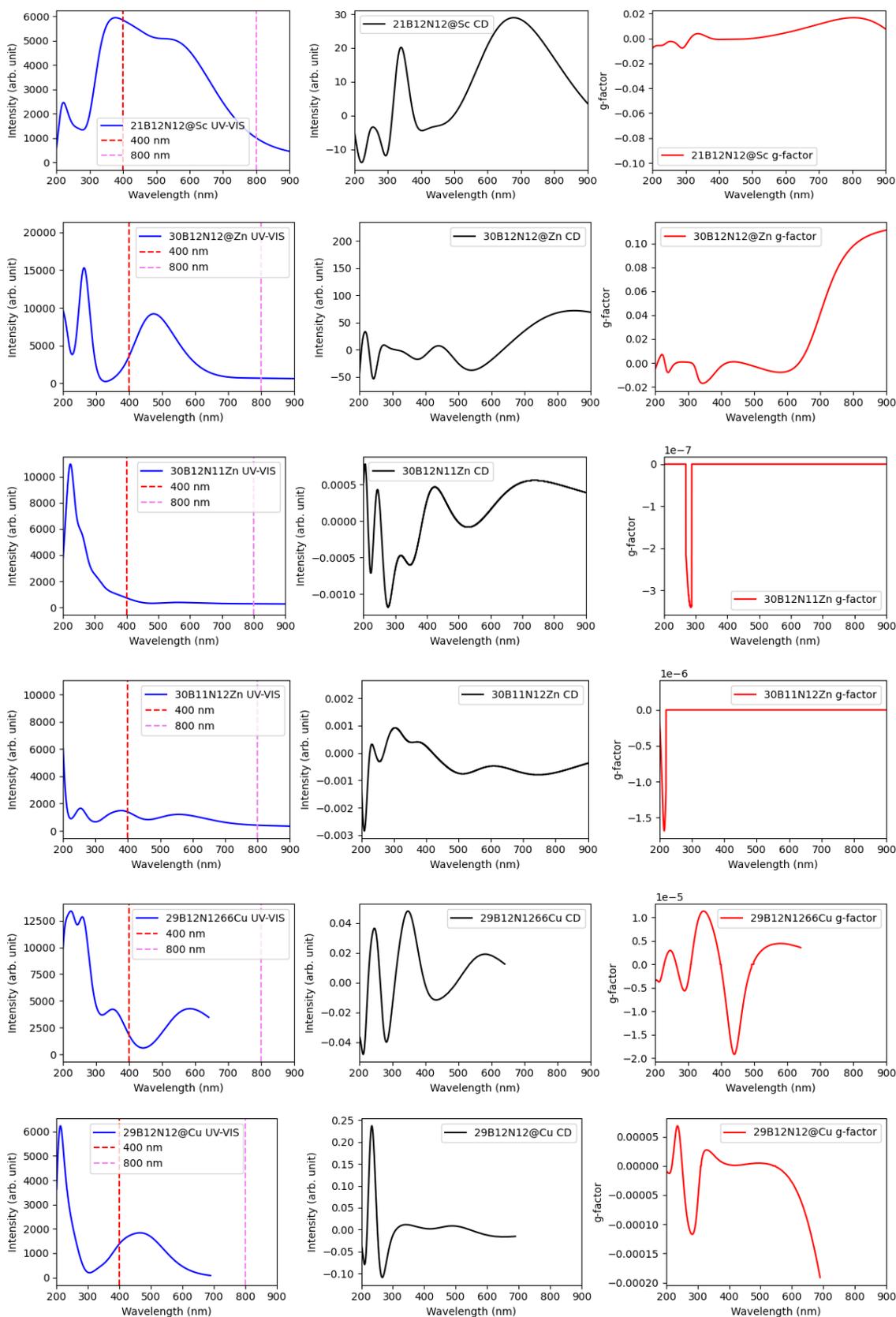
## APÊNDICE I – GRÁFICOS DE DINÂMICA MOLECULAR

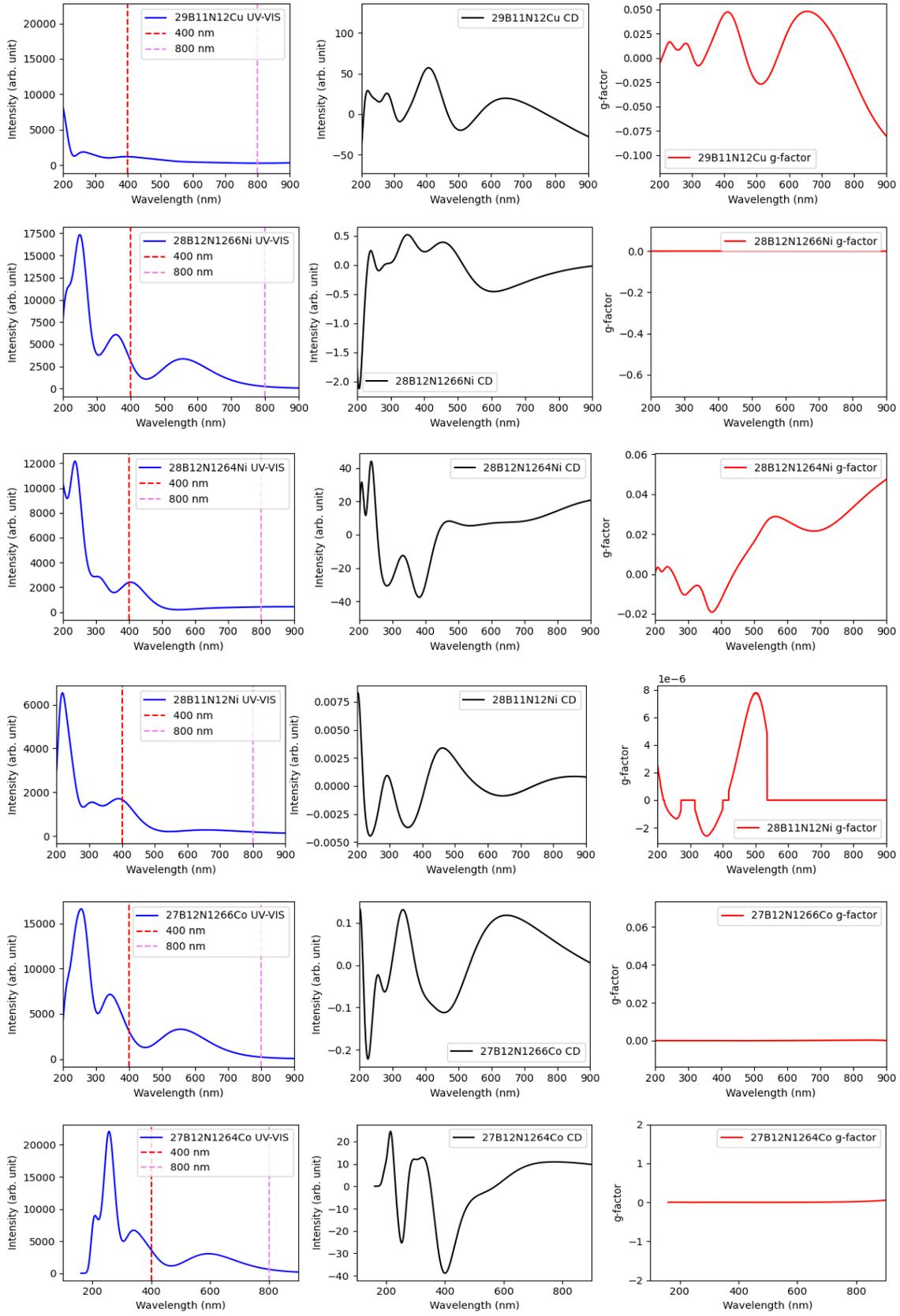
Trajetórias de dinâmica molecular para todos os sistemas estudados.

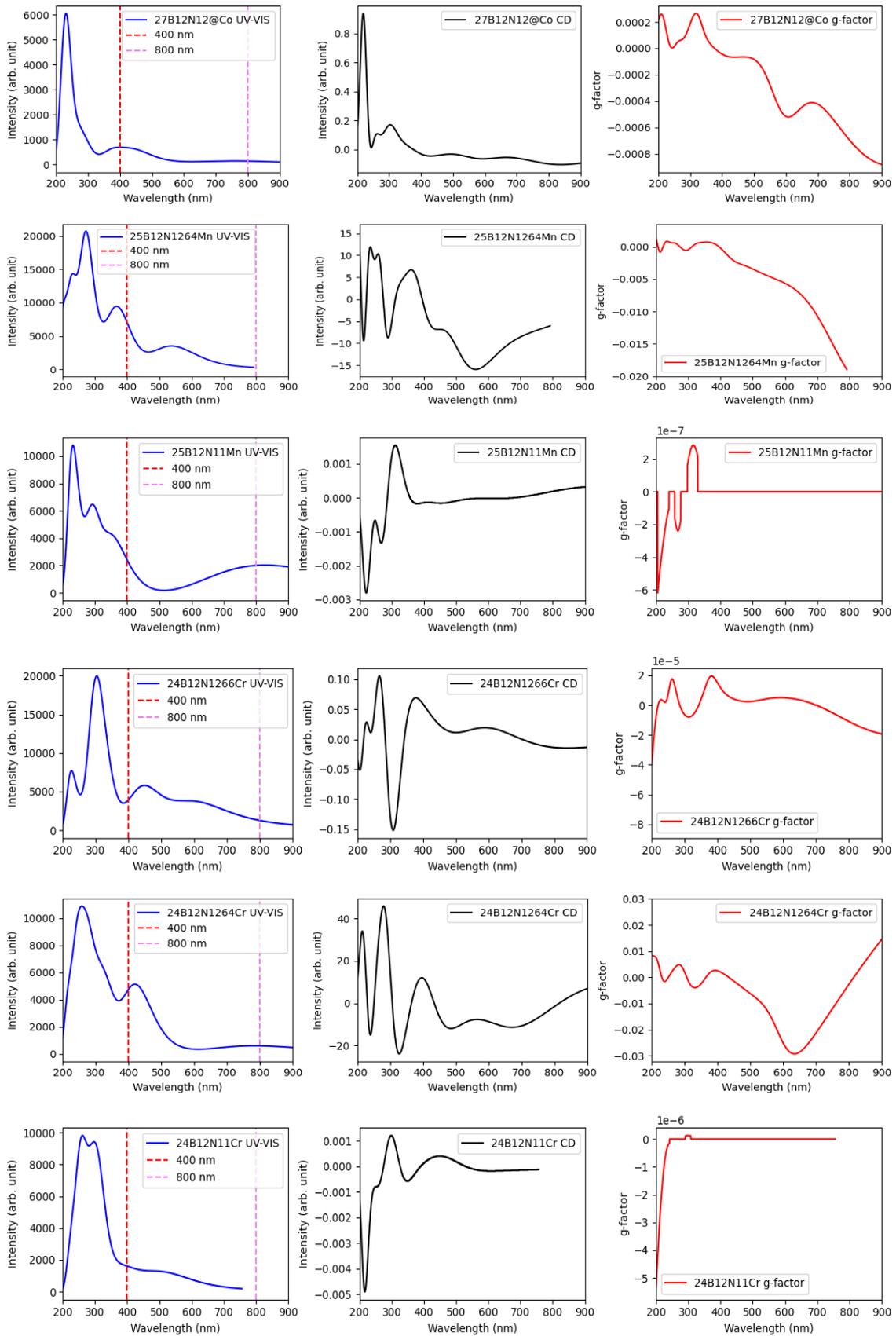


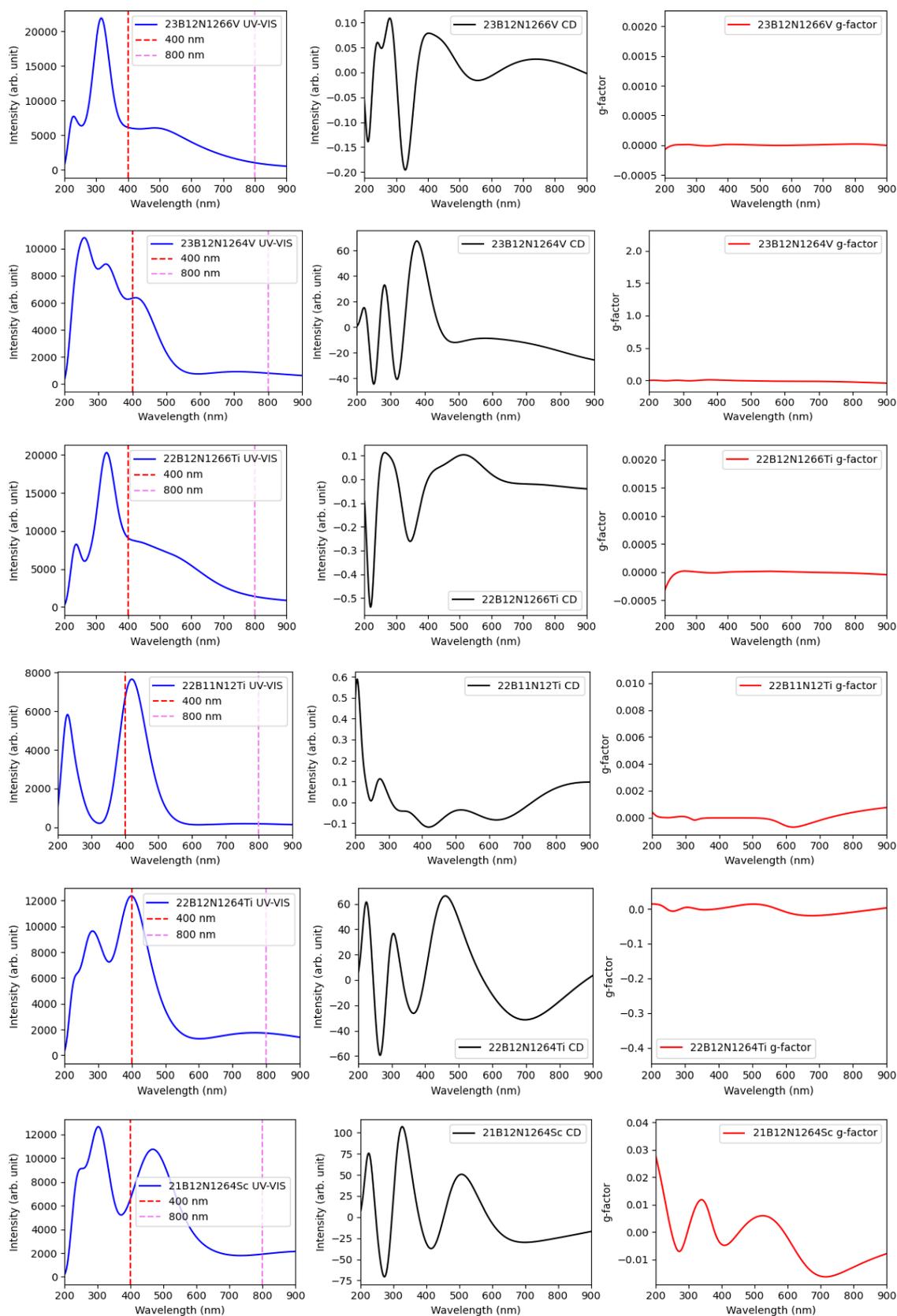
## APÊNDICE J – ESPECTROS UV-VIS, DC E G-FACTOR

Espectros UV-vis, DC e g-factor de todos os sistemas de  $B_{12}N_{12}$  modificados.



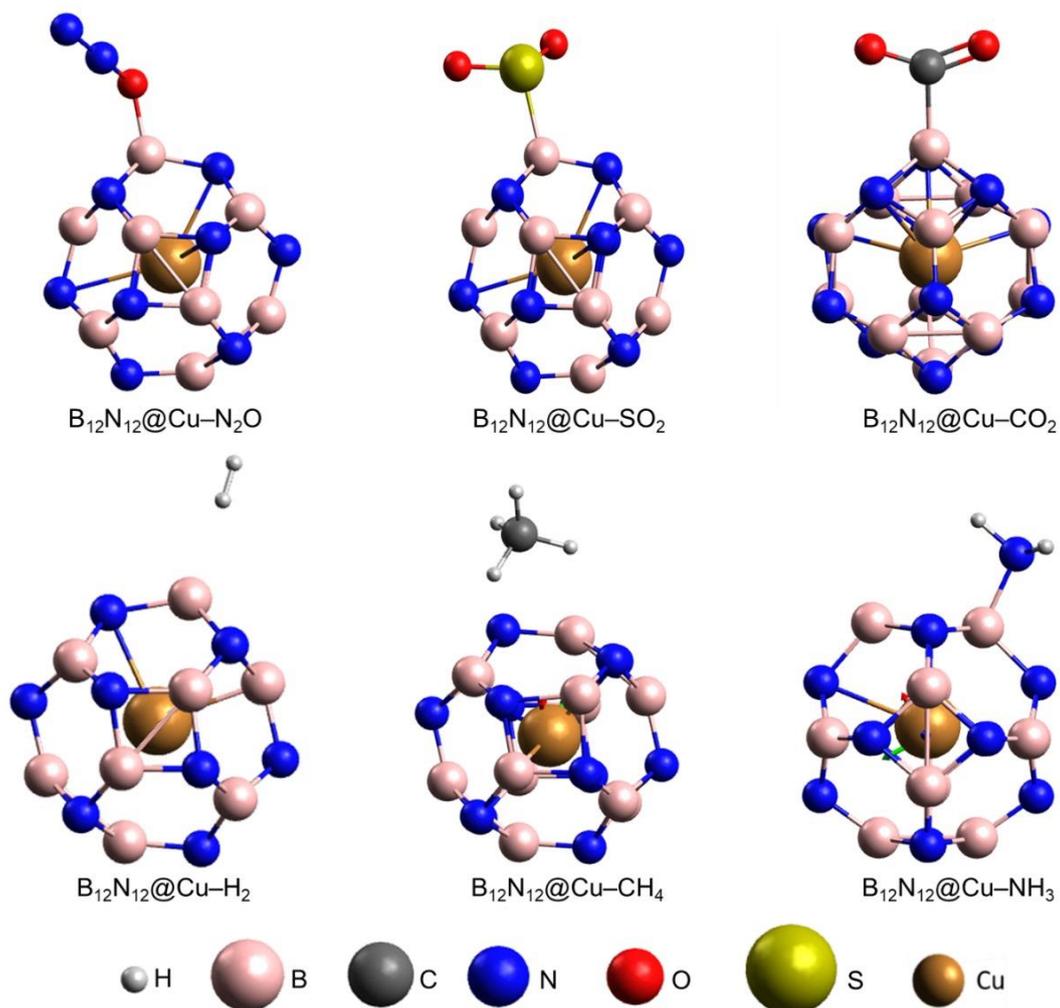






## APÊNDICE K – INTERAÇÃO DO $\text{Cu}@B_{12}N_{12}$ E OS GASES INTERFERENTES

Estruturas otimizadas dos complexos  $\text{Cu}@B_{12}N_{12}$  e os gases  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{NH}_3$ .



## APÊNDICE L – DADOS DA ADSORÇÃO DO N<sub>2</sub>O COM B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> E TM- B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>

Orbitais (s), valores de HOMO (E<sub>H</sub>), LUMO (E<sub>L</sub>), gap HOMO-LUMO (E<sub>gap</sub>) e (ΔE<sub>gap</sub>) calculados antes e após a interação do gás N<sub>2</sub>O com B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> puro e modificado com TM.

Sistemas	s	E <sub>H</sub> (eV)	E <sub>L</sub> (eV)	E <sub>gap</sub> (eV)	E <sub>H</sub> (eV)	E <sub>L</sub> (eV)	E <sub>gap</sub> (eV)	ΔE <sub>gap</sub> (eV)
Nanogaiola isolada				N <sub>2</sub> O adsorvido				
B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	α	-7.63	-0.75	6.88	-7.53	-0.99	6.54	0.34
ScB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	α	-6.75	-2.49	4.26	-6.51	-3.18	3.32	0.93
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Sc	α	-5.08	-2.47	2.61	-4.89	-2.37	2.52	0.08
Sc@b <sub>64</sub>	α	-4.37	-1.88	2.49	-5.72	-2.42	3.30	0.81
Sc@b <sub>64</sub>	β	-5.40	-2.27	3.13	-7.29	-2.54	4.75	1.62
Sc@b <sub>66</sub>	α	-4.43	-1.94	2.49	-4.82	-3.02	1.80	0.69
Sc@b <sub>66</sub>	β	-4.89	-2.34	2.55	-7.12	-3.02	4.10	1.55
Sc@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	α	-4.00	-1.81	2.19	-3.91	-1.72	2.19	0.00
Sc@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	β	-4.19	-2.27	1.92	-4.10	-2.16	1.94	0.02
Ti B <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	α	-5.35	-2.28	3.07	-7.29	-2.86	4.43	1.36
Ti B <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	β	-7.16	-2.07	5.09	-7.23	-5.41	1.82	3.27
TiB <sub>12</sub> N <sub>11</sub>	α	-4.93	-2.31	2.62	-5.37	-2.91	2.47	0.15
TiB <sub>12</sub> N <sub>11</sub>	β	-5.52	-2.60	2.92	-5.89	-2.78	3.11	0.19
Ti@b <sub>64</sub>	α	-4.70	-2.14	2.56	-5.60	-2.42	3.17	0.61
Ti@b <sub>64</sub>	β	-5.52	-2.06	3.46	-5.85	-2.98	2.88	0.58
Ti@b <sub>66</sub>	α	-4.76	-1.99	2.77	-5.62	-2.44	3.18	0.42
Ti@b <sub>66</sub>	β	-5.00	-2.30	2.70	-6.02	-2.99	3.03	0.33
Ti@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	α	-4.66	-1.62	3.04	-4.59	-1.55	3.04	0.01
VB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	α	-6.14	-3.02	3.12	-6.83	-2.55	4.27	1.16
VB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	β	-7.11	-2.13	4.98	-7.21	-5.37	1.84	3.14
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> V	α	-5.53	-2.49	3.04	-6.01	-3.10	2.92	0.12
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> V	β	-5.56	-2.52	3.04	-5.84	-2.81	3.03	0.01
V@b <sub>64</sub>	α	-5.04	-2.16	2.88	-5.91	-2.88	3.03	0.15
V@b <sub>64</sub>	β	-5.65	-2.12	3.54	-6.10	-2.94	3.16	0.38
V@b <sub>66</sub>	α	-5.02	-2.17	2.85	-5.91	-2.81	3.10	0.25
V@b <sub>66</sub>	β	-5.00	-2.26	2.74	-5.67	-2.92	2.75	0.01
V@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	α	-4.69	-1.31	3.38	-4.63	-1.24	3.39	0.00
V@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	β	-4.88	-1.40	3.48	-4.83	-1.36	3.47	0.02
CrB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	α	-6.83	-2.79	4.04	-6.63	-2.58	4.05	0.01
CrB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	β	-7.14	-2.20	4.95	-6.96	-2.15	4.81	0.13
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Cr	α	-6.13	-2.37	3.76	-6.46	-2.94	3.52	0.24
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Cr	β	-5.56	-2.45	3.12	-5.84	-2.89	2.96	0.16
Cr@b <sub>64</sub>	α	-5.65	-2.38	3.27	-5.58	-2.19	3.39	0.12
Cr@b <sub>64</sub>	β	-5.69	-2.10	3.60	-5.52	-2.36	3.16	0.43
Cr@b <sub>66</sub>	α	-5.47	-2.48	2.99	-5.61	-2.14	3.47	0.48
Cr@b <sub>66</sub>	β	-4.86	-2.17	2.69	-4.88	-2.18	2.70	0.01
Cr@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	α	-4.98	-1.46	3.53	-4.92	-1.41	3.51	0.01
MnB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	α	-6.29	-3.93	2.36	-5.88	-2.27	3.62	1.26
MnB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	β	-7.18	-2.66	4.53	-6.70	-4.66	2.04	2.48
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Mn	α	-7.02	-2.69	4.33	-5.96	-3.03	2.93	1.40
B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Mn	β	-4.70	-1.94	2.76	-6.13	-3.18	2.96	0.20
Mn@b <sub>64</sub>	α	-5.08	-1.88	3.20	-5.54	-2.06	3.48	0.28
Mn@b <sub>64</sub>	β	-5.47	-2.49	2.98	-6.56	-2.68	3.88	0.90
Mn@b <sub>66</sub>	α	-5.06	-1.82	3.24	-5.23	-1.79	3.44	0.20
Mn@b <sub>66</sub>	β	-5.49	-2.51	2.99	-6.02	-2.56	3.46	0.47
Mn@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	α	-5.34	-1.12	4.22	-4.71	-1.45	3.25	0.97
Mn@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>	β	-4.90	-1.42	3.47	-4.85	-1.15	3.70	0.22
FeB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>	α	-6.72	-2.25	4.46	-6.48	-2.35	4.13	0.33

<b>FeB<sub>11</sub>N<sub>12</sub></b>	$\beta$	-7.11	-3.70	3.41	-6.90	-3.28	3.62	0.21
<b>B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Fe</b>	$\alpha$	-6.54	-2.46	4.08	-7.07	-2.73	4.35	0.27
<b>B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Fe</b>	$\beta$	-5.36	-2.20	3.16	-6.37	-3.15	3.23	0.06
<b>Fe@b<sub>64</sub></b>	$\alpha$	-5.06	-2.30	2.76	-5.63	-1.98	3.64	0.88
<b>Fe@b<sub>64</sub></b>	$\beta$	-5.77	-2.20	3.57	-6.30	-2.97	3.33	0.24
<b>Fe@b<sub>66</sub></b>	$\alpha$	-4.98	-1.74	3.24	-5.21	-1.81	3.40	0.17
<b>Fe@b<sub>66</sub></b>	$\beta$	-5.85	-2.44	3.41	-6.02	-2.39	3.63	0.22
<b>Fe@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub></b>	$\alpha$	-5.77	-0.94	4.83	-4.75	-1.88	2.87	1.96
<b>Fe@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub></b>	$\beta$	-5.06	-1.06	3.99	-5.71	-1.06	4.66	0.66
<b>CoB<sub>11</sub>N<sub>12</sub></b>	$\alpha$	-7.06	-3.18	3.88	-6.78	-3.01	3.77	0.11
<b>B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>CO</b>	$\alpha$	-6.23	-2.27	3.96	-6.10	-2.33	3.77	0.19
<b>Co@b<sub>64</sub></b>	$\alpha$	-4.95	-1.85	3.09	-6.64	-2.85	3.80	0.71
<b>Co@b<sub>64</sub></b>	$\beta$	-6.13	-2.49	3.64	-6.83	-3.75	3.08	0.57
<b>Co@b<sub>66</sub></b>	$\alpha$	-4.96	-1.71	3.25	-5.31	-1.61	3.70	0.45
<b>Co@b<sub>66</sub></b>	$\beta$	-6.23	-2.68	3.56	-6.59	-2.57	4.02	0.46
<b>Co@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub></b>	$\alpha$	-4.37	-1.23	3.14	-4.29	-1.25	3.04	0.10
<b>Co@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub></b>	$\beta$	-6.52	-1.71	4.81	-6.45	-1.63	4.82	0.01
<b>NiB<sub>11</sub>N<sub>12</sub></b>	$\alpha$	-6.75	-4.52	2.24	-6.53	-4.23	2.30	0.06
<b>NiB<sub>11</sub>N<sub>12</sub></b>	$\beta$	-7.32	-3.36	3.96	-7.02	-3.13	3.89	0.08
<b>B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Ni</b>	$\alpha$	-4.92	-2.39	2.53	-4.56	-2.17	2.40	0.13
<b>B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Ni</b>	$\beta$	-6.96	-2.49	4.47	-6.83	-2.34	4.49	0.02
<b>Ni@b<sub>64</sub></b>	$\alpha$	-5.72	-2.54	3.18	-6.05	-2.08	3.98	0.79
<b>Ni@b<sub>66</sub></b>	$\alpha$	-4.95	-1.67	3.28	-5.24	-1.67	3.57	0.29
<b>Ni@b<sub>66</sub></b>	$\beta$	-6.44	-2.65	3.80	-6.67	-2.92	3.75	0.05
<b>Ni@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub></b>	$\alpha$	-5.84	-0.97	4.87	-5.77	-1.04	4.73	0.14
<b>CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub></b>	$\alpha$	-6.89	-4.84	2.05	-6.68	-4.45	2.23	0.18
<b>B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Cu</b>	$\alpha$	-5.16	-2.40	2.76	-4.86	-2.17	2.69	0.07
<b>Cu@b<sub>64</sub></b>	$\alpha$	-4.78	-1.73	3.04	-5.10	-1.65	3.45	0.40
<b>Cu@b<sub>64</sub></b>	$\beta$	-6.75	-2.57	4.18	-6.62	-2.48	4.14	0.04
<b>Cu@b<sub>66</sub></b>	$\alpha$	-4.74	-1.62	3.12	-5.20	-1.62	3.58	0.46
<b>Cu@b<sub>66</sub></b>	B	-6.75	-2.55	4.20	-7.11	-2.85	4.26	0.06
<b>Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub></b>	A	-4.08	-1.37	2.71	-6.44	-1.77	4.67	1.95
<b>Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub></b>	$\beta$	-6.91	-1.34	5.57	-6.40	-2.29	4.11	1.45
<b>ZnB<sub>11</sub>N<sub>12</sub></b>	$\alpha$	-7.09	-2.39	4.70	-6.80	-2.33	4.47	0.24
<b>ZnB<sub>11</sub>N<sub>12</sub></b>	$\beta$	-6.95	-4.94	2.02	-6.66	-4.65	2.00	0.02
<b>B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Zn</b>	$\alpha$	-5.14	-2.65	2.49	-4.90	-2.23	2.67	0.18
<b>B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Zn</b>	$\beta$	-5.60	-2.66	2.94	-5.35	-2.49	2.86	0.08
<b>Zn@b<sub>64</sub></b>	$\alpha$	-6.37	-1.85	4.52	-6.29	-1.84	4.46	0.06
<b>Zn@b<sub>66</sub></b>	$\alpha$	-6.37	-1.85	4.52	-6.21	-1.80	4.41	0.11
<b>Zn@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub></b>	$\alpha$	-3.81	-1.64	2.17	-3.65	-1.68	1.97	0.20