

**MAICON DOUGLAS DE OLIVEIRA SOUZA**

**ESTUDO TEÓRICO DE MATERIAIS À BASE DE GRAFENO  
MODIFICADO PARA APLICAÇÕES EM ELETROCATÁLISE**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de Araraquara, da Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Troiano Feliciano

Araraquara, SP  
2020

FICHA CATALOGRÁFICA

S719e Souza, Maicon Douglas de Oliveira  
Estudo teórico de materiais à base de grafeno  
modificado para aplicações em eletrocatalise / Maicon  
Douglas de Oliveira Souza. – Araraquara : [s.n.], 2020  
102 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química  
Orientador: Gustavo Troiano Feliciano

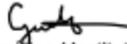
1. Grafeno. 2. Simulação por computador. 3. Funcionais  
de densidade. 4. Química quântica. 5. Estrutura eletrônica.  
I. Título.

## CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Estudo teórico de materiais à base de grafeno modificado para aplicações em eletrocatalise"

AUTOR: MAICON DOUGLAS DE OLIVEIRA SOUZA  
ORIENTADOR: GUSTAVO TROIANO FELICIANO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. GUSTAVO TROIANO FELICIANO   
Departamento de Engenharia, Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. PAULO ROBERTO BUENO   
Departamento de Engenharia, Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. MAURÍCIO DOMINGUES COUTINHO NETO   
Centro de Ciências Naturais e Humanas / Universidade Federal do ABC - UFABC - Santo André

Araraquara, 20 de agosto de 2020

## **DADOS CURRICULARES**

### **IDENTIFICAÇÃO**

Nome: Maicon Douglas de Oliveira Souza

Nome em citação bibliográfica: SOUZA, M. D. O.

### **ENDEREÇO PROFISSIONAL**

Rua Prof. Francisco Degni, 55 Bairro: Quitandinha

14800-060 - Araraquara, SP

Instituto de Química - UNESP Departamento de Físico-Química

### **FORMAÇÃO ACADÊMICA**

Graduação em Licenciatura em Química na Universidade Estadual Paulista-Unesp, no Instituto de Química de Araraquara-Concluído em 2017.

### **ATUAÇÃO PROFISSIONAL**

Professor de Química – Ensino Médio e Curso.

Dedico este trabalho à memória de minha avó, Delice Rosa de Oliveira Souza.

## **AGRADECIMENTOS**

*Ao Instituto de Química da UNESP Araraquara por toda minha formação pessoal e acadêmica.*

*Ao Dr. Gustavo Troiano Feliciano pela excelente orientação em todo o percurso deste mestrado, por se mostrar um exemplo de profissional e pela eterna amizade. Especialmente pela paciência e dedicação em ajudar nos períodos mais difíceis.*

*A todos meus familiares, por compreender meus momentos de ausência e sem os quais nada disso seria possível. Em especial a minha mãe Renata pela minha vida e por todo suporte. A minha irmã e irmão, Isabela e Leonardo por toda companhia.*

*A Rafaela Pereira pela sua amizade e parceria, por oferecer seu ombro amigo e toda sua família por todo o carinho e aconchego.*

*A Luis Paulo Mezzina Freitas pelas discussões e aprendizados nesses anos de convivência no grupo de pesquisa.*

*A todos meus colegas e amigos em nome dos grandes momentos de discussão, descontração e desconstrução. Em especial aos meus amigos-irmãos Otávio e Pablo. Aos meus amigos Ricardo, Juliana, Lucas e Stephanie. A todos amigos do Grupo Só a Nata.*

*À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa e pelos recursos oferecidos durante este trabalho.*

*“Tudo que ficou tá aqui”*

– Rubel.

## RESUMO

Os materiais de carbono são frequentemente usados como suporte para nanopartículas de metal em aplicações eletrocatalíticas e de células de combustível devido à sua alta condutividade elétrica e estabilidade química. As características do carbono possibilitam compor sistemas de células combustíveis sendo parte da estrutura da célula, como eletrocatalisador ou suporte eletrocatalisador. A cinética lenta de redução eletrocatalítica do gás oxigênio em um ambiente ácido é um grande obstáculo, o qual precisa ser ultrapassado para o desenvolvimento de células combustíveis de baixo custo para várias aplicações de energia limpa. Atualmente, o crescente esforço para o projeto e síntese de eletrocatalisadores tem como base o trabalho computacional e o estudo de modelos de sistemas de cristais únicos estendidos de ligas de platina. Assim, a presente dissertação objetiva propor um estudo de caracterização teórica de sistemas compostos por nanopartículas suportados em matérias baseado em grafeno para compreender, funcionalizar e controlar o transporte de carga nas reações de redução de nitrogênio e oxigênio. O estudo é feito utilizando, primeiramente, métodos teóricos quânticos com o pacote de simulação SIESTA, com tratamento baseado na Teoria do Funcional da Densidade, para a descrição estrutural e eletrônica do sistema, quanto à geometria, energia e densidade de estados eletrônica. Estrategicamente, as estruturas de suporte foram otimizadas separadamente, grafeno e grafeno modificado, sendo posteriormente essas coordenadas fixadas e o relaxamento da estrutura ocorre somente para a nanopartícula suportada. As nanopartículas metálicas foram investigadas para duas composições, platina e rutênio, com 14 átomos e 30 átomos. Os resultados mostram um vínculo do suporte para com a geometria da nanopartícula, assim alterando diretamente a densidade de estados eletrônica, o suporte GO/CF aumenta efeito de espalhamento para platina e crescimento vertical para o rutênio, o suporte GO/F não causa tão intensamente esses efeitos, sendo as NP (14) mais sensíveis a mudança de suporte. Os estudos com moléculas de nitrogênio e oxigênio em suportes de grafeno indicam uma influência do tamanho da NP na labilização da ligação N-N e O-O e na sua orientação de interação com o metal.

**Palavras-chave:** DFT; grafeno, óxido de grafeno; estrutura eletrônica.

## ABSTRACT

Carbon materials are often used as a support for metal nanoparticles in electrocatalytic and fuel cell applications due to their high electrical conductivity and chemical stability. The characteristics of carbon make it possible to compose fuel cell systems as part of the cell structure, such as electrocatalyst or electrocatalyst support. The slow kinetics of electrocatalytic reduction of oxygen gas in an acidic environment is a major obstacle, which needs to be overcome for the development of low-cost fuel cells for various clean energy applications. Currently, the increasing effort for the design and synthesis of electrocatalysts is based on computational work and the study of models of extended single crystal systems of platinum alloys. Thus, this dissertation aims to propose a study of theoretical characterization of systems composed of nanoparticles supported on materials based on graphene to understand, functionalize and control the charge transport in the reactions of nitrogen and oxygen reduction. The study is done using, first, quantum theoretical methods with the SIESTA simulation package, with treatment based on the Density Functional Theory, for the structural and electronic description of the system, regarding the geometry, energy and electronic state density. Strategically, the support structures were separately optimized, graphene and modified graphene, and these coordinates were subsequently fixed and the structure relaxation occurs only for the supported nanoparticle. The metallic nanoparticles were investigated for two compositions, platinum and ruthenium, with 14 atoms and 30 atoms. The results show a bond between the support and the geometry of the nanoparticle, thus directly changing the density of electronic states, the GO / CF support increases the spreading effect for platinum and vertical growth for ruthenium, the GO / F support does not cause it so intensely. these effects, with NP (14) being more sensitive to change in support. Studies with nitrogen and oxygen molecules on graphene supports indicate an influence of the size of the NP on the stabilization of the N-N and O-O bond and its orientation of interaction with the metal.

**Keywords:** DFT; graphene, graphene oxide; electronic structure

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelos moleculares de diferentes tipos de nanoestruturas de carbono .	16
Figura 2 - Estrutura do grafeno, com representação simplificada das ligações entre os átomos de carbono no plano basal. ....	17
Figura 3 - Estrutura de banda DFT 3D de baixa energia e sua projeção em $k_x$ próximo de $k$ .....	19
Figura 4 - Artigos científicos publicados por ano desde 1997 que tratam de nanomateriais de carbono usados em biossensores .....	20
Figura 5 - Esquema dos níveis de energia livre de ORR ocorrendo na superfície de Pt (111) através de três mecanismos diferentes a 0,8 V .....	22
Figura 6 - Geometrias otimizadas para a platina sobre o grafeno.....	24
Figura 7 - Energia de formação por átomo de Pt, $E_{FOR} / n$ .....	25
Figura 8 - Energia de adsorção por átomo de Pt em contato com o suporte de grafeno .....	25
Figura 9 - Teorema variacional.....	34
Figura 10 - Um 1s-STO modelado por uma combinação linear de três GTOs (STO-3G) .....	41
Figura 11 - Ciclo de auto-consistente de Kohn-Sham .....	48
Figura 12 - O orbital 5s para Ag com um potencial de núcleo efetivo de elétrons.....	53
Figura 13 - Estrutura do grafeno e estrutura do óxido de grafeno.....	56
Figura 14 - (a) DOS do grafeno; (b) DOS do óxido de grafeno .....	57
Figura 15 - Histograma com as distâncias da nanopartícula $Pt_{14}$ .....	58
Figura 16 - Representação do sistema $Pt_{14}$ suportada em grafeno .....	59
Figura 17 - Densidade de estados eletrônicos da $Pt_{14}$ suportada em grafeno .....	59
Figura 18 - Representação do sistema $Pt_{14}$ suportada em óxido de grafeno em contato na face .....	60
Figura 19 - Densidade de estados eletrônicos da $Pt_{14}$ suportada em óxido de grafeno em contato na face.....	61
Figura 20 - Representação do sistema $Pt_{14}$ suportada em óxido de grafeno em contato na contra face.....	62
Figura 21 - Densidade de estados eletrônicos da $Pt_{14}$ suportada em óxido de grafeno em contato na contra face .....	62
Figura 22 - Representação do sistema $Ru_{14}$ suportada em grafeno .....	63

Figura 23 - Densidade de estados eletrônicos da Ru <sub>14</sub> suportada em grafeno.....	64
Figura 24 - Densidade local de estados eletrônicos da (a) Ru <sub>14</sub> suportada em grafeno (b) Pt <sub>14</sub> suportada em grafeno.....	65
Figura 25 - Densidade local de estados eletrônicos da (a) Ru <sub>14</sub> suportada em grafeno (b) Pt <sub>14</sub> suportada em grafeno .....	66
Figura 26 - Representação do sistema Ru <sub>14</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na face .....	67
Figura 27 - Densidade de estados eletrônicos da Ru <sub>14</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na face.....	67
Figura 28 - Representação do sistema Ru <sub>14</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na contra face.....	68
Figura 29 - Densidade de estados eletrônicos da Ru <sub>14</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na contra face .....	68
Figura 30 - Representação do sistema Pt <sub>30</sub> suportada em grafeno.....	69
Figura 31 - Histograma com as distâncias da nanopartícula Pt <sub>30</sub> suportada em grafeno .....	70
Figura 32 - Densidade de estados eletrônicos da Pt <sub>30</sub> suportada em grafeno.....	70
Figura 33 - Representação do sistema Pt <sub>30</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na face .....	71
Figura 34 - Histograma com as distâncias da nanopartícula Pt <sub>30</sub> em suportada em óxido de grafeno em contato na face .....	72
Figura 35 - Densidade de estados eletrônicos da Pt <sub>30</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na face.....	73
Figura 36 - Representação do sistema Pt <sub>30</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na contra face.....	73
Figura 37 - Histograma com as distâncias da nanopartícula Pt <sub>30</sub> em suportada em óxido de grafeno em contato na contra face .....	74
Figura 38 - Densidade de estados eletrônicos da Pt <sub>30</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na contra face .....	75
Figura 39 - Representação do sistema Ru <sub>30</sub> suportada em grafeno .....	76
Figura 40 - Histograma com as distâncias da nanopartícula Ru <sub>30</sub> em suportada em grafeno .....	76
Figura 41 - Densidade de estados eletrônicos do Ru <sub>30</sub> suportado em grafeno .....	77

Figura 42 - Representação do sistema Ru <sub>30</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na face .....	78
Figura 43 - Histograma com as distâncias da nanopartícula Ru <sub>30</sub> em suportada em grafeno. ....	78
Figura 44 - Densidade de estados eletrônicos da Ru <sub>30</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na face. ....	79
Figura 45 - Representação do sistema Ru <sub>30</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na contra face.....	80
Figura 46 - Histograma com as distâncias da nanopartícula Ru <sub>30</sub> em suportada em óxido de grafeno em contato na contra face .....	80
Figura 47 - Densidade de estados eletrônicos da Ru <sub>30</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na contra face .....	81
Figura 48 - Representação do sistema Pt <sub>14</sub> suportada em grafeno e N <sub>2</sub> .....	82
Figura 49 - Representação do sistema Ru <sub>14</sub> suportada em grafeno e N <sub>2</sub> .....	82
Figura 50 - Densidade de estados eletrônicos da Pt <sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo com N <sub>2</sub> .....	83
Figura 51 - Densidade de estados eletrônicos da Ru <sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo com N <sub>2</sub> .....	83
Figura 52 - Densidade de estados eletrônicos da Pt <sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo com N <sub>2</sub> , a esquerda, e densidade de estados eletrônicos da Pt <sub>14</sub> suportada em grafeno, a direta .....	84
Figura 53 - Densidade local de estados eletrônicos da Pt <sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo com N <sub>2</sub> .....	84
Figura 54 - Densidade de estados eletrônicos da Ru <sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo com N <sub>2</sub> , a esquerda, e densidade de estados eletrônicos da Ru <sub>14</sub> suportada em grafeno, a direta .....	85
Figura 55 - Densidade local de estados eletrônicos da Ru <sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo com N <sub>2</sub> para estados ocupados .....	86
Figura 56 - Densidade local de estados eletrônicos da Ru <sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo com N <sub>2</sub> para estados desocupados.....	87
Figura 57 - Representação do sistema Pt <sub>30</sub> suportada em grafeno e N <sub>2</sub> .....	88
Figura 58 - Representação do sistema Ru <sub>30</sub> suportada em grafeno e N <sub>2</sub> .....	88
Figura 59 - Densidade de estados eletrônicos da Pt <sub>30</sub> suportada em grafeno interagindo com N <sub>2</sub> .....	89

Figura 60 - Densidade local de estados eletrônicos da Pt <sub>30</sub> suportada em grafeno interagindo com N <sub>2</sub> para estados ocupados .....	89
Figura 61 - Densidade local de estados eletrônicos da Pt <sub>30</sub> suportada em grafeno interagindo com N <sub>2</sub> para estados desocupados.....	90
Figura 62 - Densidade de estados eletrônicos da Ru <sub>30</sub> suportada em grafeno interagindo com N <sub>2</sub> .....	91
Figura 63 - Densidade local de estados eletrônicos da Ru <sub>30</sub> suportada em grafeno interagindo com N <sub>2</sub> para estados ocupados .....	91
Figura 64 - Densidade local de estados eletrônicos da Ru <sub>30</sub> suportada em grafeno interagindo com N <sub>2</sub> para estados desocupados.....	92
Figura 65 - Representação do sistema Pt <sub>14</sub> suportada em grafeno e O <sub>2</sub> .....	93
Figura 66 - Densidade de estados eletrônicos da Ru <sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo O <sub>2</sub> .....	93
Figura 67 - Densidade de estados eletrônicos da Pt <sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo O <sub>2</sub> .....	94
Figura 68 - Densidade de estados eletrônicos da Ru <sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo com O <sub>2</sub> .....	94

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	14
1.1	Grafeno: estrutura e propriedades .....	15
1.2	Nanopartículas e suportes em baseado carbono .....	21
2	OBJETIVO .....	27
3	METODOLOGIA .....	28
3.1	Mecânica Quântica.....	28
3.2	Problemas de muitos corpos.....	29
3.3	Aproximação Born-Oppnheimer.....	30
3.4	Método Variacional.....	32
3.5	Método de Hartree-Fock .....	34
3.6	Conjuto de Bases .....	39
3.7	Teoria do funcional de densidade .....	42
3.7.1	Teoria do Hohenberg e Kohn .....	43
3.7.2	Teoria do Kohn-Shan .....	45
3.7.3	Funcionais de troca e correlação .....	48
3.8	Pseudopotenciais .....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
4.1	Nanopartículas com 14 átomos de Platina.....	58
4.2	Nanopartículas com 14 átomos de Rutênio .....	63
4.3	Nanopartículas com 30 átomos de platina .....	69
4.4	Nanopartículas com 30 átomos de Rutênio .....	75
4.5	Nanopartículas com 14 átomos e N <sub>2</sub> .....	81
4.6	Nanopartículas com 30 átomos e N <sub>2</sub> .....	87
4.7	Nanopartículas com 14 átomos e O <sub>2</sub> .....	92
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	95
6	REFERÊNCIAS .....	97

## 1 INTRODUÇÃO

A química quântica tem por objetivo a descrição compreensiva das propriedades dos átomos e das moléculas, como interagem entre si e se transformam, usando as leis da teoria quântica. Na medida em que a teoria quântica for correta, as questões químicas são, em princípio, problemas de matemática aplicada. Embora a química, devido a sua complexidade, seja ainda, em larga medida, uma ciência experimental, os estudos sobre a química quântica influenciam cada vez mais no nosso cotidiano <sup>1</sup>.

O conhecimento pormenorizado das energias moleculares e dos mapas de densidade eletrônica são normalmente os resultados dos cálculos da química quântica. Estes são, por sua vez, o ponto de partida para a modelação e o design de moléculas, os quais constituem os grandes objetivos do que hoje se designa por química quântica computacional <sup>1</sup>. A área tem emergido rapidamente como um subcampo da química teórica, cujo foco principal é resolver problemas quimicamente relacionados por meio de cálculos <sup>2</sup>.

Em eletroquímica existe uma extensa área de estudo em eletródica, destacadamente com a utilização de materiais de carbono, com foco em eletroquímica fundamental e tecnológica. Em termos de aplicação, cita-se a eletroanálise com sensores e biossensores, eletro e bioeletrocatalise molecular, conversão e estocagem de energia, bioeletroquímica, entre outros.

Materiais de carbono têm apresentado grande interesse na literatura, especialmente no grafeno, devido à existência de estudos que relatam as propriedades promissoras do material no campo da eletroquímica. Nesse contexto, a tecnologia é um conceito ligado à capacidade do ser humano de se adaptar, controlar e transformar o ambiente em que vive. Assim, uma forma de aperfeiçoar as relações com o ambiente é desenvolver ferramentas que auxiliem esse processo de compreensão e transformação da natureza. Dentro deste desenvolvimento, podemos incluir maior eficiência de tarefas já realizadas por alguns dispositivos, aliada a um menor custo e a uma maior sustentabilidade.

No entanto, potencializar propriedades de materiais é uma tarefa desafiadora de design, sendo necessário o conhecimento da manipulação em escala atômica e molecular da matéria para entender como as modificações propostas influenciaram nas propriedades microscópicas e macroscópicas da modelagem. A química

computacional é uma ferramenta poderosa nesse processo, pois ela possibilita diversas condições para o estudo do problema, condições ideais e limites, além de permitir uma análise de inúmeros graus de liberdade e propriedades, posteriormente dando suporte aos processos experimentais, elucidando e embasando tais mecanismos.

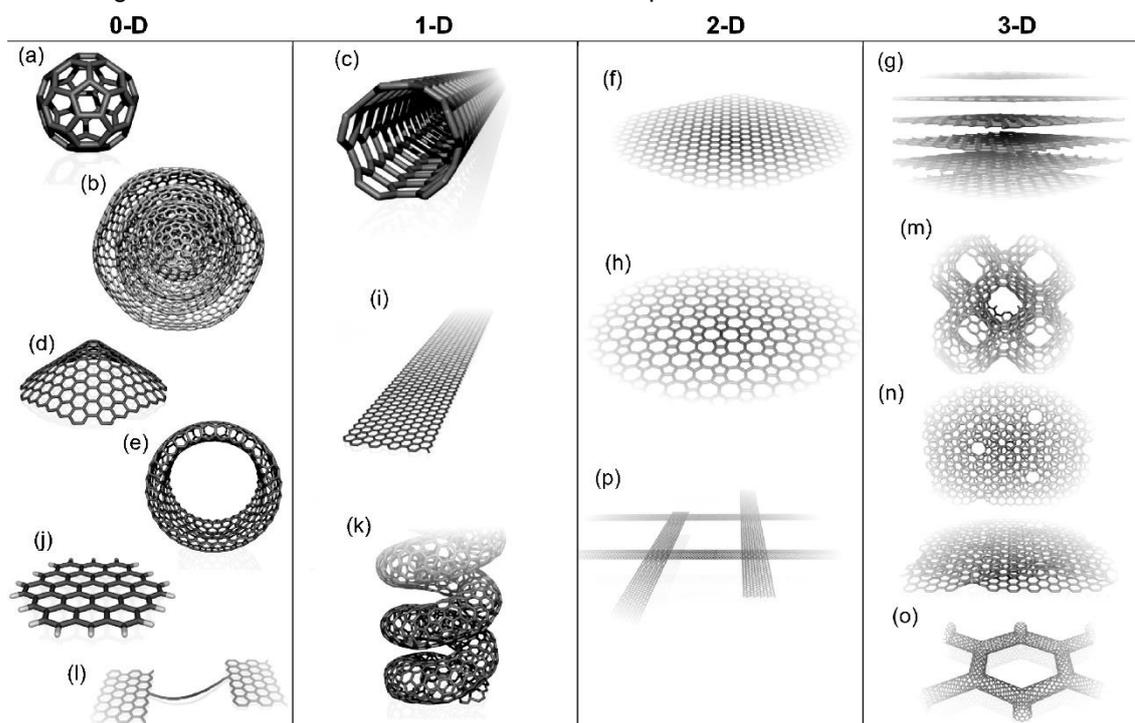
## 1.1 Grafeno: estrutura e propriedades

O elemento carbono ( $^{12}_6\text{C}$ ) ocupa o segundo período e é o primeiro elemento do grupo IV (grupo do carbono) de acordo com a Tabela de Elementos Químicos de Mendeleev (1869) <sup>3</sup>. É conhecido desde os tempos antigos, mas foi reconhecido como um átomo apenas na segunda metade do século XVIII por Antoine Lavoisier <sup>4</sup>.

O carbono é um dos elementos mais estáveis e abundantes da Terra e é o quarto mais abundante do Universo, sendo o elemento químico mais versátil da Tabela Periódica. Exibe propriedades singulares quanto a sua organização espacial, permitindo um incontável número de moléculas e diversos arranjos cristalinos, sendo um elemento fascinante que pode adotar diferentes hibridizações:  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Diferentes alótropos de carbono resultam do controle dessas hibridizações, por exemplo, o diamante consiste em uma rede tridimensional de carbono hibridizado  $sp^3$  e o grafite consiste em camadas empilhadas de átomos de carbono hibridizado  $sp^2$ .

Nos últimos 25 anos, novas formas alotrópicas de carbono foram descobertas, como formas arquetípicas de carbono de baixa dimensão, fulerenos 0D, nanotubos 1D, grafeno 2D e grafite 3D, sendo diferentes formas com hibridização  $sp^2$  em dimensões de nanoescala <sup>5</sup>. Na Figura 1, é possível verificar as diferentes estruturas para o carbono hibridizadas do tipo  $sp^2$  exibindo diferentes dimensionalidades em 0D, 1D, 2D e 3D. Como (a)  $\text{C}_{60}$ : Buckminsterfullereno; (b) fulerenos gigantes aninhados ou cebolas gráficas; (c) nanotubo de carbono; (d) nanocones ou nanohorns; (e) nanotoroides; (f) superfície de grafeno; (g) cristal de grafite 3D; (h) Superfície haeckelita; (i) nanofitas de grafeno; (j) aglomerados de grafeno; (k) nanotubo de carbono helicoidal; (l) cadeias curtas de carbono; (m) cristais 3D de Schwarzite; (n) nanofiores de carbono (superfícies de grafeno interconectadas com canais); (o) redes de nanotubos 3D e (p) redes 2D de nanofitas.

Figura 1 - Modelos moleculares de diferentes tipos de nanoestruturas de carbono.



Fonte: Torrões e colaboradores<sup>6</sup>.

O grafeno foi inicialmente considerado como um componente teórico usado para descrever o cristal de grafite, estudar a formação de nanotubos de carbono e prever suas fascinantes propriedades eletrônicas. Em 1947, a análise teórica de Philip R. Wallace fez previsões da estrutura eletrônica e observações da sua relação de dispersão linear. Por isso, cálculos da estrutura de banda do grafeno são estudadas muito antes da sua obtenção experimental, o grafite era o material de interesse <sup>7</sup>.

Acreditava-se que o isolamento do grafeno era impossível. Estudos sobre sólidos cristalinos de Mermin que tratavam especificamente do problema da existência de cristais bidimensionais, afirmam que um cristal 2D não pode existir em uma ou duas dimensões no limite termodinâmico, quando definido por componentes de Fourier que não desaparecem <sup>8</sup>. O Teorema de Mermin-Wagner afirma que estruturas bidimensionais não são estáveis devido a impossibilidade de haver uma quebra espontânea de simetria contínua, provando que não pode existir ordem magnética em duas dimensões para sistemas com simetria contínua <sup>9</sup>. Na natureza, o grafeno torna-se intrinsecamente estável, deformando-se suavemente na terceira dimensão pela presença da superfície ou defeitos.

A observação experimental ocorreu somente em 2004 com os pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov, os quais conseguiram produzir, isolar, identificar

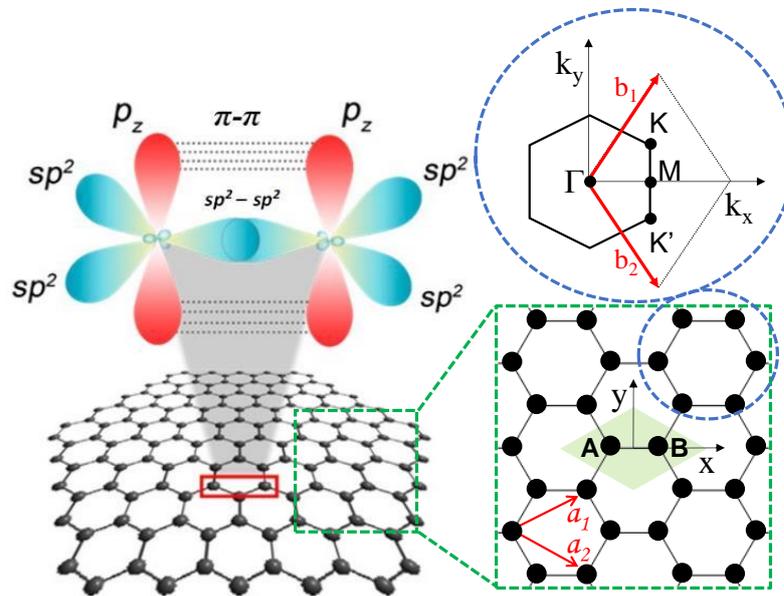
e caracterizar o grafeno. A técnica utilizada, clivagem micromecânica, tem uma base simples e eficaz, por meio de esfoliação com fita adesiva, a qual consiste na separação sequencial de camada por camada dos planos de grafeno que compõem o grafite. Em seguida, a fita é submersa em solvente orgânico e o grafeno se solta e permanece na interface solvente/ar, podendo ser transferido para um substrato sólido <sup>10</sup>. O Prêmio Nobel de Física de 2010 homenageou os dois cientistas da Universidade de Manchester, Reino Unido, pelas contribuições do notório trabalho ao conduzirem “Experimentos inovadores com respeito ao material bidimensional Grafeno” <sup>11</sup>.

O grafeno é definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*) no “Gold Book” como uma única camada de carbono da estrutura de grafite quase infinita, em que cada átomo está ligado a três vizinhos em uma estrutura semelhante a um favo de mel. As ligações químicas dentro das camadas são covalentes com hibridização  $sp^2$  e com uma distância C-C de 141,7 pm <sup>12</sup>.

O grafeno possui duas regiões estruturais diferentes, o plano basal e o plano de borda <sup>13</sup>. O plano basal é formado por cada átomo de carbono realizando três ligações fortes com ângulos de  $120^\circ$  através de orbitais híbridos  $2s$ ,  $2p_x$  e  $2p_y$ , que se encontram no plano, para três elétrons de valência. Uma quarta ligação  $\pi$  para um elétron de valência é formada pela sobreposição de orbitais  $2p_z$  puros, ortogonais ao plano da folha, como mostrado na Figura 2. Esta característica do grafeno proporciona a deslocalização de seus elétrons por toda a sua extensão <sup>14</sup>.

Figura 2 - – Estrutura do grafeno, com representação simplificada das ligações entre os átomos de carbono no plano basal. Destaque a direita para a célula unitária do grafeno (losango verde com dois átomos de carbono, A e B), representação do espaço real com vetores unitários  $a_1$  e  $a_2$  e do espaço

recíproco com os vetores  $b_1$  e  $b_2$ , primeira zona de Brillouin ( $\Gamma$ ) e pontos de alta simetria centro (M) e vértices (K e K').



Fonte: Adaptado de Suvarnaphaet e Pechprasarn <sup>15</sup>.

A estrutura cristalina do grafeno é uma rede de Bravais triangular que apresenta dois átomos de carbono por célula unitária delimitados por dois vetores unitários  $a_1$  e  $a_2$  definidos pela Equação 1. Em que  $a$  é a distância entre carbonos ( $\approx 1,42$  Å).<sup>14</sup>

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}); a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1)$$

Partindo do espaço real, a célula unitária do grafeno é a primeira zona de Brillouin ( $\Gamma$ ), que é delimitada no espaço recíproco pelos vetores  $b_1$  e  $b_2$  de acordo com a Equação 2.<sup>14</sup>

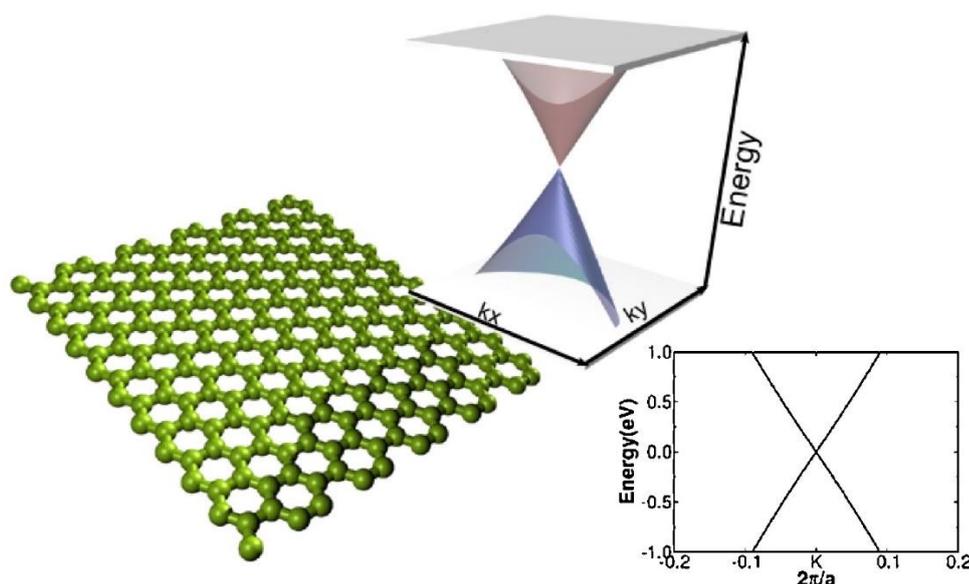
$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}); b_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2)$$

A estrutura eletrônica do grafeno é comumente explicada através do método de *Tight Binding*, que utiliza a combinação linear de orbitais atômicos entre átomos de carbonos vizinhos. Este método se baseia na compreensão matemática dos orbitais  $p_z$  não hibridizados, que se ligam fracamente e permitem a deslocalização dos

elétrons pela folha de grafeno. Os portadores de carga no grafeno são bem descritos como férmions sem massa de Dirac <sup>6</sup>.

A estrutura cristalina do grafeno pode ser considerada como duas sub-redes triangulares de carbono equivalentes. Devido a considerações de simetria, o salto de elétrons entre as sub-redes leva à formação de duas bandas de energia, os cones apresentados na Figura 3 são as bandas de condução e de valência (cone superior e cone inferior respectivamente) que se tocam nos pontos de alta simetria (K e K') tornando o grafeno um semicondutor com *band gap zero*. Perto desses pontos de cruzamento, a energia eletrônica é linearmente dependente do vetor de onda.

Figura 3 - Estrutura de banda DFT 3D de baixa energia e sua projeção em  $k_x$  próximo de  $k$ .



Fonte: Adaptado de Terrones e colaboradores <sup>6</sup>.

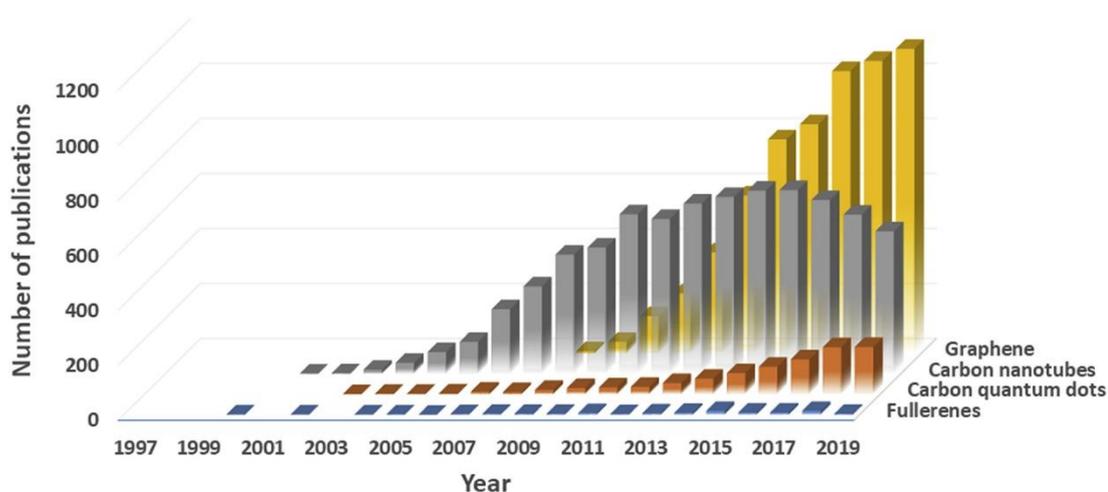
Essa dispersão linear resulta em excitons sem massa, que são descritos pela equação de Dirac. Os férmions de Dirac (elétrons ou orifícios) exibem propriedades muito diferentes e incomuns em comparação aos elétrons comuns, levando a novos fenômenos. Por exemplo, o efeito Hall quântico inteiro anômalo pode ser observado no grafeno mesmo à temperatura ambiente <sup>16,17</sup>

A borda do grafeno é formada por uma linha gráfica defeituosa, com átomos de carbono com diferentes hibridizações ligados a outros átomos, formando grupos hidroxil, carbonil ou carboxil <sup>18,19</sup>. Por conta disto, espera-se que as propriedades eletrônicas e eletroquímicas do grafeno sejam distintas no plano basal e no plano de borda <sup>13</sup>.

A estrutura de ressonância do grafeno possibilita uma alta mobilidade de portadores de carga,  $200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , com uma densidade de elétrons de, aproximadamente,  $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  <sup>20</sup>, o que promove uma cinética favorável de transferência de elétrons <sup>21</sup>. Além disso, o grafeno tem extensa área de superfície específica ( $1310 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) <sup>22</sup>, transparência óptica (97,7%) <sup>23</sup>, alta condutividade térmica ( $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) <sup>24</sup>, boa resistência mecânica ( $42 \text{ N m}^{-1}$ ), flexibilidade <sup>25</sup>, permeabilidade e hidrofobicidade controláveis <sup>26</sup>, capaz de adsorver moléculas de DNA de fita simples<sup>27</sup> e possui excelente estabilidade eletroquímica <sup>13</sup>. Muitos trabalhos têm mostrado estudos que envolvem o grafeno com resultados relevantes na produção de super-capacitores <sup>28-30</sup>, células solares transparentes <sup>31,32</sup>, eletrodos flexíveis transparentes para dispositivos fotovoltaicos <sup>33,34</sup>, biossensores <sup>35</sup>, transistores de efeito de campo <sup>10</sup>, dispositivos biomédicos multifuncionais <sup>36</sup> e eletrodos em nanoescala <sup>36,37</sup>.

A evolução dos artigos publicados para os nanomateriais de carbono mais atraentes (por exemplo, fulerenos, pontos quânticos de carbono, nanotubos de carbono e grafeno) no contexto de aplicações de biossensor reflete o interesse da comunidade científica por esses materiais <sup>38</sup>. Como é possível verificar na Figura 4, utilizando a plataforma Web of Science, com as palavras-chave em destaque do lado direito.

Figura 4 - Artigos científicos publicados por ano desde 1997 que tratam de nanomateriais de carbono usados em biossensores



Fonte: Bianco e colaboradores<sup>38</sup>.

## 1.2 Nanopartículas e suportes em baseado carbono

Os catalisadores são usados em 85-90% dos processos químicos industriais atuais para realizar a produção seletiva e com eficiência energética de produtos químicos desejáveis a partir de recursos fósseis ou renováveis. Embora a maioria dos catalisadores heterogêneos comerciais atuais sejam baseados em metais suportados em óxidos inorgânicos estáveis, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , materiais de carbono têm sido utilizados em uma pequena fração de catalisadores comerciais desde os anos 1960<sup>39</sup>.

Os materiais de carbono são frequentemente usados como suporte para nanopartículas de metal em aplicações eletrocatalíticas e de células de combustível devido à sua alta condutividade elétrica, estabilidade química aceitável e baixo custo. As características do carbono possibilitam compor sistemas de células combustíveis sendo parte da estrutura da célula, como eletrocatalisador ou suporte eletrocatalisador, como armazenador de hidrogênio e como combustível por si só<sup>40</sup>. Estudos demonstram que a morfologia do suporte de carbono influencia no desempenho celular, como tamanho e dispersão de nanopartículas e também as características da camada do eletrodo<sup>41</sup> e que as interações metal-carbono de suporte induz a oxidação do CO e do metanol<sup>42</sup>.

O oxigênio molecular é conhecido como oxidante natural, mas a capacidade de controlar a redução do gás é de fato limitada<sup>43</sup>. Pensando numa fonte potencial de geração de energia limpa, estudos buscam uma reação eficiente de redução de oxigênio (ORR) em célula a combustível de membrana de troca de prótons e baixa temperatura, sendo utilizando como combustível hidrogênio e ar. A cinética lenta de redução eletrocatalítica do gás oxigênio em um ambiente ácido é um grande obstáculo, o qual precisa ser ultrapassado para o desenvolvimento de células combustíveis de baixo custo para várias aplicações de energia limpa<sup>44,45</sup>. Atualmente, o crescente esforço para o projeto e síntese de eletrocatalisadores tem como base o trabalho computacional e o estudo de modelos de sistemas de cristais únicos estendidos de ligas de platina<sup>46,47</sup>.

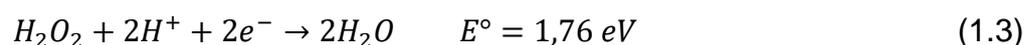
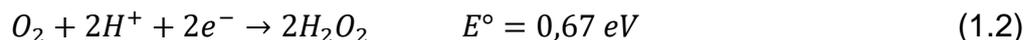
De modo geral, a reação de redução de oxigênio segue dois tipos de vias de reação: redução direta de quatro elétrons ou redução de dois elétrons. No caso do

mecanismo de redução de quatro elétrons em meio ácido, o oxigênio é reduzido eletrocataliticamente e combinado com prótons para formar água <sup>43</sup>.



O potencial padrão ideal,  $E^\circ$ , para esta reação é 1,23 V.

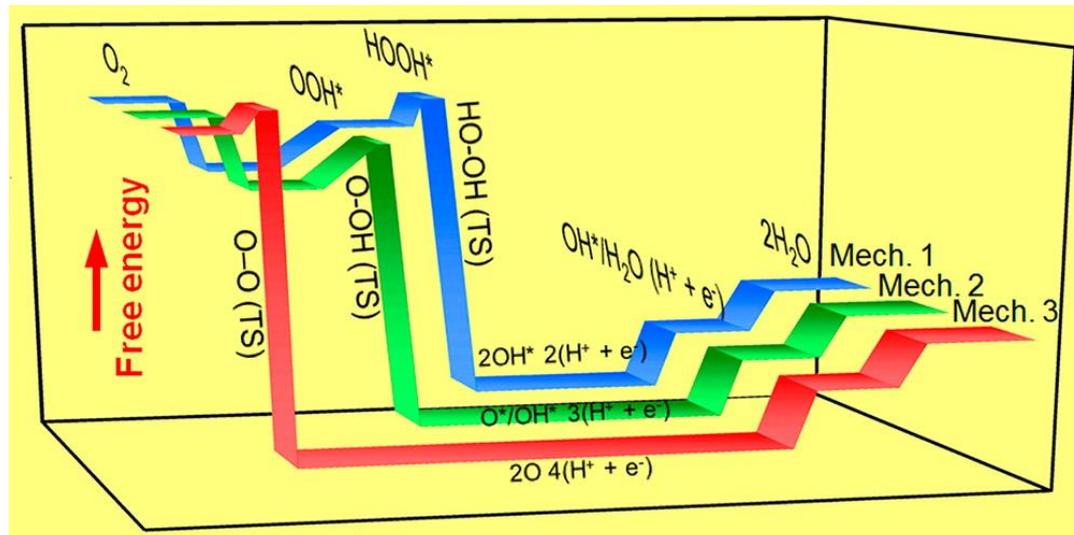
Para o processo de dois elétrons, a sequência da reação e os potenciais padrão são dados pelos seguintes:



Esse caminho geralmente não é preferido na prática para ORR <sup>43</sup>.

A Figura 5 é uma ilustração esquemática dos níveis de energia livre relativos para os três principais mecanismos sob condições ácidas, sendo ambos os processos de quatro elétrons que envolvem as espécies de oxigênio adsorvido, incluindo  $OOH^*$ ,  $OH^*$  e  $HOOH^*$  <sup>43</sup>.

Figura 5 - Esquema dos níveis de energia livre de ORR ocorrendo na superfície de Pt (111) através de três mecanismos diferentes a 0,8 V



Fonte: Wu e Yang <sup>43</sup>.

As células a combustível de membrana de troca de prótons (PEMFCs) normalmente operam entre 0,8 e 0,9 V, onde o gás oxigênio adsorve na camada superficial dos catalisadores, seguido pela cisão da ligação O-O e a formação de grupos hidroxila absorvidos pela superfície. O hidroxil absorvido reage com um próton para produzir água. Com base nesse mecanismo, uma série de eletrocatalisadores à

base de platina é analisada, podendo a atividade relativa desses catalisadores, em relação à ORR, estar relacionada às estruturas eletrônicas das superfícies <sup>43</sup>.

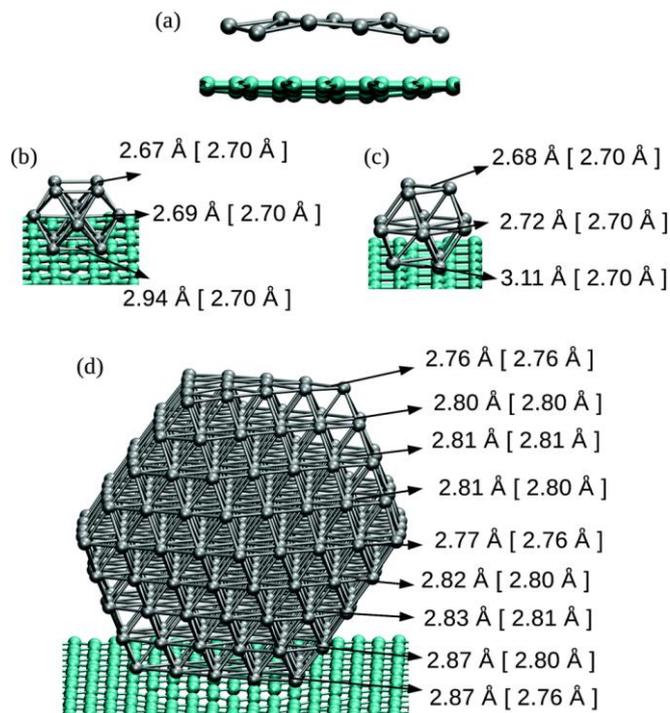
A platina e suas ligas possuem excelentes propriedades catalíticas e elétricas, possibilitando uma distinta capacidade em catalisar oxidação parcial, a hidrogenação e a desidrogenação de uma variedade de moléculas importantes que são essenciais em muitos processos industriais <sup>48</sup>. Para compreender o desempenho do catalisador e, em particular, na estabilidade do catalisador são avaliados os efeitos do tamanho das partículas, distância entre partículas e características de suporte <sup>49</sup>.

Vários fatores podem afetar o tamanho e a forma das nanopartículas de platina produzidas em uma solução através do processo de nucleação e crescimento. Nanopartículas de metal formam facetas para minimizar a energia da superfície e o total de energia livre em excesso. Os átomos de metal colidem para produzir pequenos aglomerados termodinamicamente instáveis e podem se dissolver antes que atinjam um raio crítico ou superem uma barreira de energia livre crítica e se tornem núcleos termodinamicamente estáveis. Assim, a nucleação pode ser modulada através do controle de energia livre de superfície, temperatura de reação e grau de supersaturação. O arranjo atômico adequado pode equilibrar a adsorção de reagentes e dessorção de produtos e, ao mesmo tempo, diminuir a energia de ativação das reações <sup>48</sup>.

Recentemente, estudos sobre a estabilidade de clusters de platina livres e suportados e suas propriedades catalíticas e eletrônicas aumentaram consideravelmente através de simulações de mecânica quântica *ab initio*. O estudo de Verga apresenta cálculos de DFT em larga escala para simular aglomerados de platina com até 309 átomos interagindo com suportes de grafeno de camada única com até 880 átomos de carbono, calculando as energias de adsorção, coesão e formação de clusters Pt bidimensionais e tridimensionais interagindo com o suporte. A Figura 6 esquematiza as geometrias otimizadas diferentes aglomerados de Pt sobre o grafeno <sup>50</sup>. Nos exemplos: (a) monocamada Pt 13 (b) cuboctaédrica Pt 13 com a

faceta (100) e (c) faceta (111) interagindo com grafeno; e (d) cuboctaédrica | Pt 309 com a faceta (111) em contato com o apoio.

Figura 6 - Geometrias otimizadas para a platina sobre o grafeno.



Fonte: Verga <sup>50</sup>.

Os cálculos foram realizados usando o código ONETEP, que realiza cálculos DFT de escala linear. A Figura 7 mostra a energia de formação por átomo de Pt para os sistemas simulados até Pt<sub>55</sub>, com o objetivo de comparar a estabilidade de diferentes aglomerados em contato com um grafeno. Podemos ver que para quaisquer aglomerados tridimensionais e bidimensionais, com o mesmo número de átomos de Pt, as estruturas tridimensionais apresentam energias de formação mais baixas, ou seja, para todos os casos simulados, as simetrias fechadas de Pt são mais estáveis sobre as monocamadas de Pt quando suportadas em grafeno. Uma das razões para uma maior estabilidade de grupos tridimensionais pode ser entendida através da energia coesa dos sistemas de Pt livre <sup>50</sup>. Na Figura 7, para diferentes aglomerados de Pt interagindo com o suporte de grafeno. Ih (Oh) refere-se a simetrias icosaédricas. A faceta cuboctaédrica em contato com o grafeno é indicada entre parênteses. Simulação contendo interações de dispersão são representadas por linhas tracejadas. Linhas tracejadas verticais foram plotadas para delimitar o número de átomos de Pt nos sistemas.



seus resultados exibem a existência de um grande número de isômeros de clusters de Pt, mostrando energias de ligação semelhantes para estruturas 2D e 3D em sistemas de Pt com até 9 átomos e uma preferência inequívoca por estruturas 3D em sistemas maiores. Entre os clusters de 70 Pt investigados neste trabalho, muitos isômeros foram estudados e comparados quanto à estabilidade, à diferença de energia entre o orbital molecular mais alto ocupado e o orbital molecular mais baixo desocupado (HOMO-LUMO) e o momento magnético <sup>51</sup>. Os cálculos foram realizados usando o método DFT com um conjunto de bases de ondas planas, implementado no Vienna Ab initio Simulation Package (VASP). As energias de troca e correlação foram calculadas usando a forma Perdew-Wang 91 da aproximação do gradiente generalizado (GGA). Os cálculos mostraram que existem estruturas mais estáveis que o icosaedro e o cuboctaedro para grupos de 13 átomos de Pt <sup>51</sup>.

Todavia, são poucos os trabalhos que se aprofundam no estudo das propriedades eletroquímicas do grafeno apresentando um estudo DFT dos efeitos de suporte e tamanho das nanopartículas de Pt, tornando-se necessário novos estudos que compreendam e permita calcular os efeitos de alterações geométricas nesses sistemas.

## 2 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver e estudar materiais baseados em grafeno reduzido e grafeno modificado quimicamente, a fim de compreender quais funcionalizações podem ser empregadas para a otimização de eletrocatalise de redução de oxigênio e nitrogênio.

O objetivo específico é desenvolver um estudo químico computacional de arquitetura eletrônica de materiais baseados em grafeno e óxidos de grafeno modificada quimicamente na presença de metais de transição, platina e rutênio, a fim de otimizar a reação de eletrocatalise para redução de nitrogênio e oxigênio. Espera-se que os resultados do projeto permitam estabelecer correlações entre propriedades e desempenho do material, contribuindo assim para o desenvolvimento de catalisadores eletroquímicos mais eficientes e de baixo custo.

### 3 METODOLOGIA

O estudo em nível atomístico para compreender a influência dos metais de transição, como sítios catalíticos, na estrutura dos suportes à base de grafeno consiste na simulação computacional das propriedades eletrônicas, estruturais e termodinâmicas de grafeno, grafeno reduzido e óxido de grafeno como base metodológica cálculos da DFT. Por possuir um custo computacional mais viável que os métodos baseados em funções de onda e, além disso, apresentar resultados satisfatórios, a DFT tem sido regularmente aplicada nos problemas de muitos corpos. O presente capítulo busca apresentar os principais conceitos que fundamental essa teoria.

#### 3.1 Mecânica Quântica

Em 1925, a teoria quântica teve sua primeira tentativa de formulação por Heisenberg, Born e Jordan por métodos matriciais <sup>52,53</sup>. A enunciação de Schroedinger, que usa equações diferenciais, ocorre meses depois em 1926 de maneira independente <sup>54,55</sup>. No ano seguinte, Dirac demonstrou a equidade entre os métodos, demonstrando a álgebra quântica, e os generalizou através do que passou a ser conhecido como teoria da transformação. Independentemente um do outro, Dirac e Jordan desenvolveram esse novo formalismo no final de 1926 e o publicaram no início de 1927. <sup>56-58</sup>

Para o formalismo matemático da mecânica quântica precisamos de um espaço vetorial que contemple o princípio de superposição, qualquer combinação linear de soluções a uma equação em particular também será uma solução para ela. Segundo este princípio, o estado de um sistema pode ser descrito como a sobreposição dos vários estados (ou caminhos) possíveis, tomando um elétron como modelo todos os estados possíveis são ocupados simultaneamente antes de ser medido o sistema, uma consequência da dualidade onda-partícula proposta por Louis de Broglie que condensa o momento linear e o comprimento de onda. <sup>59</sup>

O espaço mais indicado é um espaço linear com módulo finito e com produto interno, um espaço vetorial complexo nomeado espaço de Hilbert, desenvolvido por volta de 1912 pelo matemático David Hilbert quando trabalhava com equações integrais. Ele fornece meios para definir a ortogonalidade entre vetores, produto

interno zero, e generalizar a transformada de Fourier, um operador linear.

Tomaremos como operados que atuam no espaço de Hilbert como sendo operadores hermitianos pois possuem propriedades essenciais como todos os autovalores sendo reais e os autovetores associados a esses autovalores distintos sendo ortogonais.

Na teoria quântica um operador é um observável, portanto, é uma variável dinâmica, propriedade de estado, do sistema físico que pode ser medida. Comumente se associa grandezas físicas a operadores.

A mecânica quântica moderna baseia-se em um formalismo matemático de álgebra linear com operadores e é descrita fundamentalmente em postulados.

### 3.2 Problemas de muitos corpos

O estudo mecânico-quântico da estrutura do grafeno é um problema que envolve muitos corpos, isto é, a equação de Schroedinger que descreve o sistema é composta por N elétrons e M núcleos, a equação é dada por:

$$\hat{H}\Psi(\{r\},\{R\}) = E_T\Psi(\{r\},\{R\}) \quad (1)$$

onde  $\{r\} = r_1, r_2, \dots, r_n$  e  $\{R\} = R_1, R_2, \dots, R_M$  representam, respectivamente, as coordenadas que eletrônicas e nucleares,  $\Psi(\{r\},\{R\})$  é a função de onda que descreve o sistema muitos corpos,  $E_T$  é o auto valor de energia,  $\hat{H}$  é operador Hamiltoniano independente do tempo, dado por

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} \quad (2)$$

sendo  $\hat{T}_n$  e  $\hat{T}_e$  operadores de energia cinética, respectivamente, energia cinética dos núcleos e energia cinética dos elétrons. Os operadores, em unidades atômicas, são descritos pelas expressões

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} \quad (3)$$

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2 \quad (4)$$

Os operadores de  $\hat{V}_{ne}$ ,  $\hat{V}_{nn}$ ,  $\hat{V}_{ee}$  são de energia potencial, onde descrevem interações eletrostáticas, sendo elas, respectivamente, a atração núcleo-elétron, a repulsão entre núcleos e a repulsão eletrônica. Os operadores, em unidades atômicas, são descritos pelas expressões

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} \quad (5)$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{i=1}^M \sum_{j>1}^M \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (6)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (7)$$

onde  $Z_i$  e  $Z_j$  representam, respectivamente as cargas dos núcleos  $i$  e  $j$ .

### 3.3 Aproximação Born-Oppnheimer

A equação de Schroedinger não pode ser resolvida analiticamente para sistemas moleculares e multieletrônicos, apenas pode ser resolvida para sistemas mais simples como, o átomo de hidrogênio, sistemas hidrogenoides, partícula livre, oscilador harmônico etc. Para tornar a resolução possível é necessário recorrer a métodos numéricos e aproximações. A primeira aproximação para a equação de Schroedinger para átomos polieletrônicos baseia-se na divisão movimento nuclear e do movimento eletrônico. Essa aproximação, conhecida como aproximação Born-Oppenheimer <sup>60</sup>, implica na solução isolada do problema eletrônico para casos que não exista um acoplamento significativo entre estados eletrônicos e nucleares.

Sendo a massa nuclear cerca de 1836 vezes maior que a massa do elétron, pode-se assumir que o elétrons se adaptam instantaneamente a qualquer disposição

nuclear, entretanto os núcleos sentem um potencial médio da nuvem eletrônica, partindo deste pressuposto resolve-se equação de Schroedinger considerando os núcleos com coordenadas fixas desprezando assim o termo de energia cinética nuclear do Hamiltoniano. Como consequência, o termo correspondente à interação núcleo-núcleo no Hamiltoniano passa a ser constante.

A função de onda que descreve o sistema pode ser separada em uma função de eletrônica e nuclear, sendo está descrita pelo produto das funções desacopladas

$$\Psi(\{r\}, \{R\}) = \psi(\{r\}, \{R\}') \phi(\{R\}) \quad (8)$$

onde  $\psi$  e  $\phi$  representam, respectivamente a função de onda eletrônica e nuclear. Para  $\psi$  dependendo de coordenadas eletrônicas paramétricas com as coordenadas nucleares, e  $\phi$  dependendo somente das coordenadas nucleares. Em função da dependência paramétrica cada conjunto de posições fixas de núcleos determinará diferentes funções de onda eletrônicas.

A partir do desacoplamento da função de onda, é possível solucionar a equação de Schroedinger eletrônica sem a influência da equação de Schroedinger nuclear. A função de onda eletrônica,  $\psi$ , é determinada como

$$\hat{H}_e \psi(\{r\}, \{R\}') = \varepsilon_k(\{R\}) \psi(\{r\}, \{R\}') \quad (9)$$

onde  $\hat{H}_e$  é o Hamiltoniano eletrônico e  $\varepsilon_k(\{R\})$  é o autovalor da energia eletrônica, está sendo dependente das coordenadas nucleares parametricamente.

Dessa forma, o Hamiltoniano utilizado na equação de Schroedinger que descreve o movimento eletrônico é:

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (10)$$

O Hamiltoniano eletrônico possui apenas contribuições dos N elétrons para determinar a energia do sistema  $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$ , sendo  $\hat{T}_e$ ,  $\hat{V}_{ne}$  e  $\hat{V}_{ee}$  são, respectivamente, o operador de energia cinética dos elétrons, o operador de atração de Coulomb núcleo-elétron e o operador de repulsão de Coulomb elétron-elétron.

Nota-se que pelo fato de a dependência das coordenadas nucleares serem somente paramétricas permite o hamiltoniano eletrônico,  $\hat{H}_e$ , comutar com quaisquer posições nucleares, garantindo  $\varepsilon_k(\{R\})$  a partir de  $(\{R\})$  específicos.

Devida a fixação dos núcleos a  $\hat{V}_{nn}$ , potencial de repulsão de Coulomb núcleo-núcleo, é uma constante adicionada ao Hamiltoniano eletrônico e energia cinética nuclear,  $\hat{T}_n$ , pode ser desprezada. Por tanto, para as aproximações Born-Oppenheimer encontrar a energia total de um sistema de muitos corpos consiste em resolver a seguinte equação de Schroedinger

$$[\hat{H}_e + \hat{V}_{nn}]\Psi(\{r\}, \{R\}) = E_k(\{R\})\Psi(\{r\}, \{R\}) \quad (11)$$

Conforme a definição de  $\hat{V}_{nn}$  na equação 6, a equação 11 pode ser facilmente reescrita evidenciando a energia total do sistema como

$$E_k(\{R\}) = \varepsilon_k(\{R\}) + \sum_{i=1}^M \sum_{j>1}^M \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|}. \quad (12)$$

### 3.4 Método Variacional

O princípio variacional baseia alguns dos mais poderosos métodos de cálculo *ab initio* em química quântica para a solução de problema de muitos corpos, em situações que não é possível determinarmos a solução exata da equação de Schrödinger, o método variacional é de grande utilidade. Podemos enunciá-lo através do seguinte teorema:

**Teorema:** Consideremos um sistema descrito pelo hamiltoniano completo  $H$  e uma qualquer função de onda,  $\Psi_{arb}$ , arbitrária que satisfaz as necessárias as condições limites associadas ao problema de interesse. Verifica-se:

$$W[\Psi_{arb}] = \frac{\langle \Psi_{arb} | H | \Psi_{arb} \rangle}{\langle \Psi_{arb} | \Psi_{arb} \rangle} = \frac{\int \Psi_{arb}^* H \Psi_{arb} d\tau}{\int \Psi_{arb}^* \Psi_{arb} d\tau} \geq E_0 \quad (13)$$

em que  $W[\Psi_{arb}]$  é o funcional que opera em  $\Psi_{arb}$  e  $E_0$  é a verdadeira energia do estado fundamental do sistema, tal que  $H\Psi_0 = E_0 \Psi_0$

Admitimos então

$$\Psi_{arb} = \sum_i c_i \Psi_i \quad (14)$$

onde se sabe a  $\Psi_i$  constitui uma base que pode descrever qualquer função de onda arbitrária que seguem as restrições do problema.

Substituindo a equação 14 na equação 13 obtemos a equação

$$W[\Psi_{arb}] = \frac{\sum_i \sum_k c_i^* c_k \langle \Psi_i | H | \Psi_k \rangle}{\sum_i \sum_k c_i^* c_k \langle \Psi_i | \Psi_k \rangle} = \frac{\sum_i \sum_k c_i^* c_k E_k \delta_{ik}}{\sum_i \sum_k c_i^* c_k \delta_{ik}} = \frac{\sum_i \sum_k c_i^* c_i E_i}{\sum_i \sum_k c_i^* c_i} \geq E_0 \quad (15)$$

Subtraindo  $E_0$ , energia do estado fundamental, em ambos os membros, obtemos

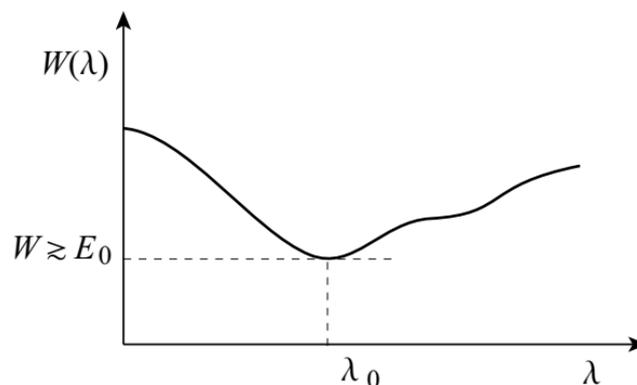
$$W[\Psi_{arb}] - E_0 = \frac{\sum_i \sum_k c_i^* c_i (E_i - E_0)}{\sum_i \sum_k c_i^* c_i} \geq 0 \quad (16)$$

Nota-se que  $E_i$  é maior, ou no mínimo igual a  $E_0$ , e os coeficientes são positivos ou, quando não, nulo. Ou seja,

$$W[\Psi_{arb}] \geq 0 \quad (17)$$

No método variacional, de acordo com a demonstração, o valor da energia de qualquer função de onda arbitrária pode ser minimizado, para isso devem ser escolhidas funções de onda consideradas razoáveis, com parâmetros ajustáveis, fazendo variar esses parâmetros de modo a minimizar  $W[\Psi_{arb}]$ .

Figura 9 - O teorema variacional permite obter soluções aproximadas da equação de Schroedinger, para o estado fundamental, minimizando  $W$  relativamente aos parâmetros  $\lambda$ .



Fonte: Alcácer <sup>1</sup>.

Tomando um conjunto  $N$  funções com um conjunto de parâmetros  $\lambda$  (que na equação 14, podem corresponder aos  $c_i$ ) calculamos os valores de  $W_N[\Psi_{arbN}(\lambda)]$  correspondentes  $\Psi_{arbN}(\lambda)$ . Minimizando o funcional  $W[\Psi_{arb}]$  através do método dos multiplicadores de Lagrange com vínculo a esses parâmetros  $\lambda$  obteremos a melhor aproximação para  $E_0$ . Lembrando que o princípio variacional se aplica apenas à energia e não a qualquer observável, sendo a energia e funções de onda para o estado fundamental.

### 3.5 Método de Hartree-Fock

Em 1927, posteriormente a célebre publicação de Erwin Schroedinger que descreve o estado quântico dependente do tempo <sup>55</sup>, Douglas Hartree propôs a análise do problema de muitos corpos, um estudo de átomos empregando a formulação das partículas independentes, onde um elétron nota outro a partir de um potencial médio, uma distribuição contínua de carga ao longo do espaço. <sup>61</sup>

Hartree utiliza o método variacional para o Hamiltoniano de muito elétrons usando como função "teste" o produto das funções de onda de cada elétron individualmente (orbitais), o que ficou conhecido como aproximação de Hartree (ou produto de Hartree):

$$\Psi(r_1, r_2, r_3 \dots r_n) = \psi(r_1)\psi(r_2)\psi(r_3) \dots \psi(r_n) \quad (18)$$

Para essa equação Hartree propôs a resolução por um método chamado

Campo Auto-Consistente (SCF – Self-Consistent Field) <sup>61,62</sup>, no entanto não foi considerado o caráter antissimétrico dos elétrons. Sendo assim, o método de Hartree não conseguia prever nem mesmo as ligações químicas.

A função de onda eletrônica depende das coordenadas espaciais e de spin dos  $N$  elétrons pertencentes ao sistema. Entretanto é necessário notar que os elétrons são férmions e portando respeitam o princípio de exclusão de Pauli, dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente, isto é, a função de onda é antissimétrica diante da permutação dos elétrons. <sup>63</sup>

Um novo método que considera antissimetrização da função de onda foi desenvolvido com contribuições para além de Hartree muitos outros nomes, destacando-se Fock e Slater.

John C. Slater publicou um método que considerava a principal característica das funções antissimétricas, a mudança de sinal quando se troca a posição de duas partículas, essa maneira de construir os orbitais eletrônicas é evidenciada por meio de um determinante. O determinante de Slater garante que a sobreposição das funções de onda de elétrons que ocupam o mesmo estado seja nula, esse resultado sendo consequência do princípio de exclusão de Pauli. <sup>64,65</sup>

A energia total de Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ) é dada por

$$E_{HF} = \langle \Psi^0 | \hat{H}_e + \hat{V}_{nn} | \Psi^0 \rangle \quad (19)$$

sendo  $\Psi^0$ ,  $\hat{H}_e$  e  $\hat{V}_{nn}$  são, respectivamente, a função de onda molecular no estado fundamental, o Hamiltoniano eletrônico e o operador de repulsão de Coulomb núcleo-núcleo.

Considerando a aproximação de Hartree que a função de onda,  $\Psi$ , de um sistema de  $N$  elétrons, pode ser aproximada para  $N$  funções spin-orbital denominada  $\psi_N(x)$ , onde  $x$  representa as coordenadas espaciais e de spin. Para um sistema de  $N$  elétrons a função de onda é descrita por um determinante de Slater que é definido como  $N \times N$  das funções de um elétron

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \psi_2(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{bmatrix}. \quad (20)$$

O termo  $\sqrt{N!}$  é a constante de normalização da função de onda. São permitidas  $N!$  permutações eletrônicas, isto é,  $N!$  trocas de duas partículas em  $N$  em orbitais. As funções  $\psi$  no determinante de Slater não são ortonormais

O determinante é formado por  $N$  funções spin-orbital,  $\psi_i(x_i)$ , que dependem tanto das coordenadas espaciais  $\mathbf{r}(x, y, z)$  quanto das coordenadas de spin ( $\sigma$ )

$$\psi_i(x_i) = \psi_i(r_i\sigma_i) = \begin{cases} \phi_i(r_i)\alpha(\sigma_i) & \text{se } \sigma_i = +\frac{1}{2} \\ \phi_i(r_i)\beta(\sigma_i) & \text{se } \sigma_i = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (21)$$

Desta maneira, a resolução da equação de Schroedinger pode ser tratada como um problema de autovalores, cuja solução é alcançada através do princípio variacional. Importante notar que as aproximações realizadas não consideram a correlação eletrônica, isto é, existe independência no movimento de cada elétron.

Lembrando que  $\hat{V}_{nn}$  não depende de coordenadas eletrônicas e  $\Psi^0$  é normalizado, temos que:

$$\langle \Psi^0 | \hat{V}_{nn} | \Psi^0 \rangle = \hat{V}_{nn} \langle \Psi^0 | \Psi^0 \rangle = \hat{V}_{nn} \quad (22)$$

Definindo o Hamiltoniano eletrônico,  $\hat{H}_e$ , como sendo a soma de um operador de um elétron,  $\hat{f}_i$ , e um operador de dois elétrons,  $\hat{g}_{ij}$ , a equação 10 torna-se:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \hat{g}_{ij} \quad (23)$$

em que

$$\hat{f}_i = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} \quad (24)$$

e

$$\hat{g}_{ij} = \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (25)$$

A equação de Fock é contruída a partir do método variacional. Utilizando as equações 19, 23 e o princípio variacional, com restrição ao número de elétrons, obtemos

$$F_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (26)$$

A energia total do método de Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ) é dada por

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N H_i + \sum_{j>i}^N \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (27)$$

onde

$$H_i = \int \phi_i^*(x) \left( -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r - R_{\alpha}|} \right) \phi_i(x) dx \quad (28)$$

$$J_{ij} = \iint \phi_i^*(x) \phi_j^*(x') \frac{1}{|r - r'|} \phi_i(x) \phi_j(x') dx dx' \quad (29)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(x) \phi_j^*(x') \frac{1}{|r - r'|} \phi_i(x') \phi_j(x) dx dx' \quad (30)$$

sendo  $J_{ij}$  a integral de Coulomb e  $K_{ij}$  a integral de troca. O conjunto de N equações acopladas são resolvidas através de um ciclo auto consistência.<sup>66</sup>

O método SCF basicamente é capaz de obter as funções de onda de um sistema a partir de uma função arbitrária. Essa função tentativa implica em funções spin-orbital que determinam o campo médio resultante das interações entre os elétrons (potencial médio), e posteriormente, resolve a Equação de Fock para um novo conjunto de funções spin-orbital, a partir desse novo conjunto de funções, tem-se um novo potencial médio. O ciclo prossegue até se atingir os critérios de

autoconsistência. Lembrando que não se considera as interações eletrônicas instantâneas, portanto, somente parte da correlação eletrônica é intrínseca ao método.

A equação 26 pode ser resolvida numericamente para sistemas pequenos e de grande simetria. No entanto para sistemas moleculares é necessário utilizar uma nova estratégia. Em 1951 físico e químico Roothaan propôs descrever as funções que representassem orbitais moleculares por meio de funções que representassem orbitais atômicos. O método utiliza combinação linear de orbitais atômicos conhecidos,  $\chi$ , para explicitar orbitais moleculares desconhecidos,  $\phi$ , essa ferramenta é conhecida como LCAO (*linear combination of atomic orbitals*).<sup>66</sup>

A expansão proposta por Roothaan é dada por

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (31)$$

O conjunto de funções de base é composta por funções exponenciais (STO) ou funções gaussianas (GTO). Para problemas de muitos corpos, por exemplo, sistemas poliatômicos utilizamos bases GTO comumente.

Escolhendo um conjunto de funções de base apropriada, precisa-se determinar os coeficientes  $c_{si}$  e  $\varepsilon_i$ . Para chegar a equação de Hartree-Fock-Roothaan, basta substituir a equação 31 em 26, multiplicar pela esquerda por uma função de base específica e fazer a integração. Os valores podem ser determinados a partir de

$$F_i \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s = \varepsilon_i \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (32)$$

$$\sum_{s=1}^b c_{si} \langle \chi_v | F_i | \chi_s \rangle = \varepsilon_i \sum_{s=1}^b c_{si} \langle \chi_v | \chi_s \rangle \quad (33)$$

$$\sum_{s=1}^b c_{si} F_{vs} = \varepsilon_i \sum_{s=1}^b c_{si} S_{vs} \quad (34)$$

que resulta na equação matricial

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (35)$$

onde  $\mathbf{F}$  é a matriz de Fock,  $\mathbf{S}$  a matriz de recobrimento,  $\mathbf{C}$  a matriz de coeficientes que correlaciona os orbitais moleculares  $\phi_i$ , ao conjunto de funções de base ortonormal sendo cada coluna um autovetor de  $\mathbf{F}$ , e  $\varepsilon$  são autovalores de  $\mathbf{F}$  que definem as energias orbitais.

Na prática, o conjunto funções de bases proposta por Roothan não pode ser completa, quanto maior o conjunto de funções de base, melhor será a descrição das funções spin-orbital. Portanto conjuntos maiores de base podem diminuir a energia total até um valor limite, essa restrição é conhecida como de limite Hartree-Fock. A energia  $E_{SCF}$ , a energia total calculada nesse procedimento, é apenas uma aproximação para a energia Hartree-Fock  $E_{HF}$ . Porém, a convergência dessa solução é possivelmente rápida atingindo o limite HF.

O erro intrínseco ao método HF é conhecido como correlação eletrônica, isto é, a energia  $E_{HF}$  difere da energia do estado fundamental,  $E$ , por não incluir a correlação eletrônica,  $E_C$ , sendo assim  $E_{HF} = E - E_C$ . Determinar a correlação eletrônica é um dos maiores desafios para os cálculos de estrutura eletrônica, até mesmo para os métodos mais sofisticados como a teoria funcional de densidade. Comumente utilizaremos na próxima seção inferências ao método HF, como energia de troca e estimativas para correlação eletrônica para descrever funcionais de troca-correlação.

### 3.6 Conjunto de Bases

Nos métodos *ab initio* o uso de conjuntos de bases nos cálculos é uma aproximação comum, historicamente, a proposta LCAO surgiu com Roothaan para representar os orbitais Hartree-Fock. Um conjunto de bases é o conjunto de funções conhecidas utilizada para descrever os orbitais moleculares (MO), funções desconhecidas, que são expandidos por uma combinação linear de tais funções com coeficientes a serem determinados e um número finito de termos, na medida em que

a expansão exata exige o uso de infinitos termos

A escolha da base é primordial para a solução de sistemas de muitos corpos, uma vez que a precisão dos cálculos depende do conjunto de base, visto que influenciará diretamente nos dados de propriedades físicas e químicas do sistema. Em contrapartida, quanto mais amplo o conjunto de funções maior o custo computacional, o custo cresce com no mínimo  $N^3$ , onde  $N$  é igual ao número de funções de base. Logo, a escolha do conjunto de bases deve ponderar a precisão dos cálculos e os recursos computacionais.

Primordialmente, os tipos de funções de base utilizadas foram as orbitais do tipo Slater (STO) proposta por Slater <sup>67</sup>, sendo estas semelhante aos orbitais hidrogenóides <sup>2</sup>. Os orbitais têm a forma funcional mostrada em

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (36)$$

onde  $N$  é uma constante de normalização,  $\zeta$  é o expoente orbital zeta,  $r, \theta$  e  $\varphi$  são coordenadas esféricas e  $Y_{l,m}$  são as funções harmônico esféricas. O  $n, l$  e  $m$  são números quânticos: principal, momento angular e magnético, nesta ordem. Apesar de, as funções do tipo STOs descreverem bem átomos hidrogenóides elas não possuem nós, a inclusão de nós ocorre através de combinações lineares de STOs. O fator exponencial garante uma rápida convergência com o aumento do número de funções, mas, como observado o cálculo de integrais de dois e quatro centros de dois elétrons não pode ser realizado analiticamente. Portanto, os STOs são usados principalmente para sistemas atômicos e diatômicos, nos quais é necessária alta precisão. <sup>2</sup>

Em 1950, as funções orbitais do tipo Gaussiana (GTO) foram propostas por Boys <sup>68</sup> com o intuito de minimizar os custos computacionais. Os orbitais descritos em coordenadas polares têm a seguinte forma funcional

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2(n-1)-l}e^{-\zeta r^2} \quad (37)$$

A função tipo GTO também pode ser apresentada com coordenadas cartesianas, porém o uso apenas dos componentes esféricas reduz os problemas de dependência linear para grandes conjuntos de bases. <sup>2</sup>

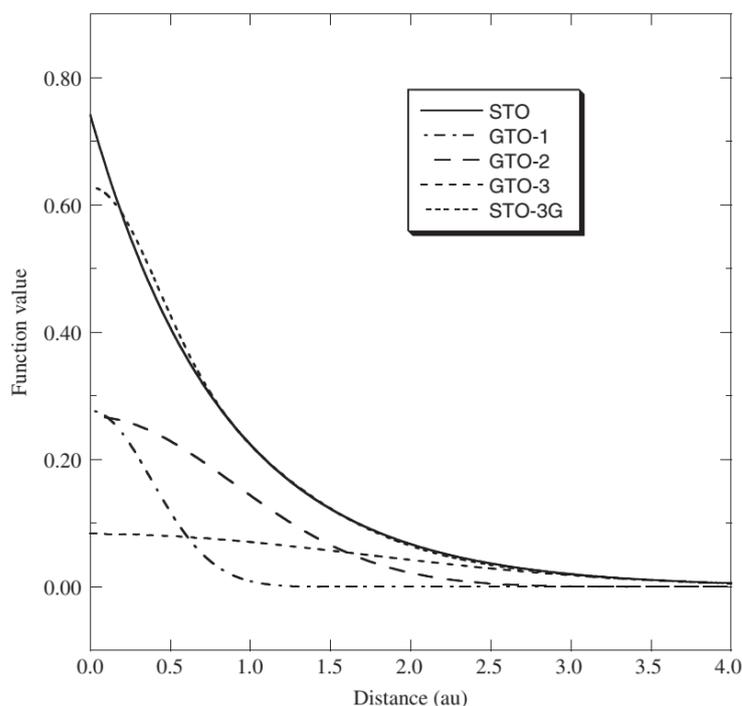
Comparando esses tipos de funções em regiões próximas ao núcleo um GTO

é inferior em contraste a um STO. No núcleo os GTO têm inclinação nula, derivada igual a zero, e um STO tem um pico, derivada descontínua e, visto que a energia potencial núcleo-elétron tende para o infinito no núcleo, a representação, portanto nessa região tem um comportamento pertinente. As regiões mais afastadas do núcleo, da mesma forma, são mais bem descritas por um STO, notando que um GTO decresce mais rapidamente longe do núcleo em comparação com um STO, as regiões distantes do núcleo carecem de exatidão.

Ambos os STOs e GTOs podem ser escolhidos formar uma base completa, mas as considerações acima indicam que mais GTOs são necessários para alcançar uma certa precisão em comparação com os STOs. A forma das funções STOs pode ser aproximada por uma combinação de funções GTOs com diferentes expoentes e coeficientes, essas combinações são apresentadas como uma base do tipo STO-nG, onde n representa o número de funções gaussianas primitivas.

A Figura 10 mostra como um 1s-STO pode ser modelado por uma combinação linear de três GTOs.

Figura 10 - Um 1s-STO modelado por uma combinação linear de três GTOs (STO-3G).



Fonte: Jensen<sup>2</sup>.

O aumento no número de funções da base GTO, no entanto, é mais do que compensado pela facilidade com que as integrais multicêntricas podem ser calculadas, além de que o produto de duas funções gaussianas centradas em regiões

diferentes é correspondente a uma única gaussiana com um ponto central entre eles. Portanto, integrais mais complexas podem ser simplificadas para integrais de dois centros. Em razão disso, as GTO são as mais bem avaliadas para serem função base em sistemas eletrônicos moleculares devido a sua eficiência computacional.

Determinando o tipo de função (STO/GTO) e sua localização, escolher o número de funções de base a ser empregue ao sistema é de extrema importância. O tempo investido no cálculo e sua exatidão são proporcionais ao número de funções.

Denomina-se base mínima (*Single Zeta*) aquela que é constituída pelo menor número possível de funções, ela representa cada orbital ocupado com números quânticos distintos com uma única função. A base mínima não proporciona uma grande exatidão, porém, é de grande utilidade em casos qualitativos, para compensar essa deficiência utiliza-se STO.

A base conhecida como Dupla Zeta (*Double Zeta – DZ*) é construída a partir da base mínima, no caso dobrando o número de funções para cada orbital ocupado, exemplificando, a base DZ empregaria duas funções  $s$  para o hidrogênio. Essa formulação possibilita uma melhor caracterização da distribuição eletrônica no espaço. A base Tripla Zeta (TZ) contém três vezes mais funções que a base mínima, semelhantemente, temos quádrupla Zeta (QZ), quántupla Zeta (5Z) etc. Lembrando, a extensão da base pode melhorar a precisão do resultado, porém aumenta o tempo de cálculo<sup>2</sup>.

Para alguns casos de orbitais que sofrem deformação (ligação química por exemplo) é necessário utilizar funções com momento angular maior, as funções de polarização. Complementando com um conjunto simples de funções de polarização à base DZ, forma-se uma base Dupla Zeta com Polarização (DZP).

### 3.7 Teoria do funcional de densidade

A simulação de reações químicas necessita da descrição eletrônica do sistema, que é obtida por meio de cálculos *ab-initio* mecânico quânticos. Para que as propriedades eletrônicas sejam determinadas, é necessário resolver a equação de Schrödinger para o sistema. No entanto, a descrição de um sistema com  $N$  elétrons por meio da função de onda envolve  $3N$  variáveis espaciais, o que restringe esta aplicação a sistemas constituídos de poucos elétrons, mesmo com o uso de computadores com uma arquitetura mais avançada.

Em 1927, Thomas-Fermi <sup>69,70</sup>, de maneira independente, apresentaram um método estatístico para a distribuição de muitos elétrons, sendo baseado no modelo de gás de elétrons livres proposto por Fermi-Dirac <sup>71,72</sup>, onde não serão considerados interações entre partículas. Este modelo é essencial e pioneiro para a Teoria do Funcional de Densidade.

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT - do inglês, *Density Functional Theory*) descreve um problema de muitas partículas com base na densidade eletrônica,  $\rho(\mathbf{r})$ , ao invés de funções de ondas de muitos elétrons  $\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots)$ . Desprezando-se as coordenadas de spin, o uso da densidade reduz o problema de  $3N$  grau de liberdade, onde  $N$  é o número de elétrons, para um com apenas 3 graus de liberdade ( $x, y, z$ ). O esforço computacional no estudo de sistemas utilizando a DFT aumenta na ordem de  $n^3$ , enquanto que para outras técnicas, como o método Hartree-Fock, aumenta em  $n^4$ , sendo  $n$  o número de funções de base. Em sistemas multieletrônicas e com muitos átomos o método é eficaz computacionalmente, desta forma, viabilizando estudos de sistemas mais complexos.

O concepção da DFT é primeiramente fundamentada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (HK) ,num estudo sobre gás de elétrons não-homogêneos <sup>73</sup>, e no formalismo de Kohn e Sham (KS) para o desenvolvimento de equações auto-consistentes incluindo os efeito de correlação e troca <sup>74</sup>. Apresentaremos aqui, uma descrição breve das ideias contidas nos artigos de Kohn.

### 3.7.1 Teoria do Hohenberg e Kohn

A base da Teoria Funcional da Densidade (DFT) é a prova de Hohenberg e Kohn <sup>73</sup> de que a energia eletrônica do estado fundamental é determinada completamente pela densidade de elétrons  $\rho$ . Em outras palavras, existe uma correspondência individual entre a densidade eletrônica de um sistema e a energia. <sup>2</sup>

**Teorema 1** A densidade do estado fundamental  $\rho_0$  determina o potencial externo,  $\rho(r) \rightarrow v(r)$ , a menos de uma constante aditiva.

**Teorema 2** A energia exata do estado fundamental é o mínimo global da energia e é obtida através da densidade do estado fundamental,  $\rho_0(r)$ .

Suponha que dois potenciais externos diferentes (que podem ser de núcleos),  $V_{ext}$  e  $V_{ext}'$ , resultem na mesma densidade de elétrons,  $\rho$ . Dois potenciais diferentes implicam que os dois operadores hamiltonianos são diferentes,  $H$  e  $H'$ , e as correspondentes funções de onda de energia mais baixa são diferentes,  $\Psi$  e  $\Psi'$ . Tomando  $\Psi'$  como uma função aproximada de onda para  $H$  e usando o princípio variacional, obtém-se

$$\langle \Psi' | H | \Psi' \rangle > E_0 \quad (38)$$

$$\langle \Psi' | H | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle > E_0 \quad (39)$$

$$E_0' + \langle \Psi' | V_{ext} - V_{ext}' | \Psi' \rangle > E_0 \quad (40)$$

$$E_0' + \int \rho_0(r)(V_{ext} - V_{ext}')dr > E_0 \quad (41)$$

Da mesma forma, tomar  $\Psi$  como uma função aproximada de onda para  $H'$  obtém-se

$$E_0' - \int \rho_0'(r)(V_{ext} - V_{ext}')dr > E_0' \quad (42)$$

A adição dessas duas desigualdades resulta em

$$E_0' + E_0 > E_0' + E_0 \quad (43)$$

que é obviamente um absurdo.

Em outras palavras, para o estado fundamental, há uma correspondência individual entre a densidade de elétrons e o potencial nuclear e, portanto, também com o operador hamiltoniano e a energia. Na linguagem da teoria funcional da densidade, a energia é uma funcionalidade única da densidade eletrônica,  $E[\rho]$ .

Além de determinar o potencial externo, a densidade determina, por integração o número total de elétrons  $N$ ,

$$\int \rho_0(r) dr = N, \quad (44)$$

e todas as propriedades determinadas pelo Hamiltoniano, <sup>73</sup> como a energia no estado fundamental  $E_0$ . Assim, a energia do estado fundamental pode ser expressa em função da densidade:

$$E[\rho(r)] = V_{ext}[\rho(r)] + T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] = V_{ext}[\rho(r)] + F_{HK}[\rho(r)] \quad (45)$$

onde  $V_{ext}$  é o potencial externo de M núcleos estáticos,  $T[\rho(r)]$  e  $V_{ee}[\rho(r)]$  correspondem, respectivamente, a energia cinética e a energia de repulsão eletrônica de gás de elétrons interagentes, a soma entre as energias é conhecida como funcional universal da densidade,  $F_{HK}[\rho(r)]$ , de Hohenberg-Kohn, uma vez que a forma do operador energia cinética e operador repulsão elétron-elétron é igual para qualquer sistema eletrônico podemos definir um funcional universal.'

A prova "intuitiva" de por que a densidade define completamente o sistema é que as cúspides na densidade definem a posição dos núcleos e as suas alturas definem as cargas nucleares correspondentes.<sup>2</sup>

O segundo Teorema estabelece que para qualquer densidade particular  $\rho'$ , onde em todo espaço  $\int \rho'(r) dr = N$  e  $\rho' \geq 0$ , então  $E[\rho'] \geq 0$ . O princípio variacional garante o segundo Teorema.

Os Teoremas de Hohenberg-Kohn demonstram que através da densidade eletrônica é possível determinar o estado fundamental de um sistema à partir do potencial externo e do funcional universal  $F_{HK}[\rho(r)]$ , no entanto, não caracterizam o funcional.

### 3.7.2 Teoria do Kohn-Shan

Em 1965, Kohn e Sham <sup>74</sup> descrevem um sistema composto por N elétrons não interagentes como a mesma densidade eletrônica do sistema real. O formalismo de KS divide a energia cinética funcional em duas partes, uma que pode ser calculada exatamente e um pequeno termo de correção. O preço a ser pago é que os orbitais sejam reintroduzidos, aumentando assim a complexidade de 3 para 3N variáveis e que a correlação eletrônica ressurgir como um termo separado. O modelo KS está

intimamente relacionado ao método HF, compartilhando fórmulas idênticas para as energias cinética, elétron-nuclear e Coulomb elétron-elétron <sup>2</sup>. A energia eletrônica total é dividida em

$$E[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i^{KS}(r) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i^{KS}(r) \right\rangle + \int \rho(r) v(r) dr$$

$$+ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (46)$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética, que é determinada a partir de uma função de onda  $\phi_i^{KS}$ , o segundo termo representa a energia de interação entre a densidade,  $\rho(r)$ , com o campo criado por M núcleos estáticos, o terceiro termo é fundamentalmente a energia potencial de Hartree e o quarto termo consiste em energias de troca e correlação eletrônica e correções para auto-interação eletrônica e energia cinética, necessárias pela aproximação do sistema não interagente.

A função  $\phi_i^{KS}$ , conhecida como orbital de Kohn-Sham, se relaciona com a densidade através da expressão

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i [\phi_i^{KS}(r)]^2 \quad (47)$$

onde  $f_i$  é a ocupação dos estados eletrônicos.

Deste modo o funcional universal é definido como

$$F[\rho(r)] = T\rho(r) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (48)$$

onde

$$T\rho(r) = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i^{KS}(r) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i^{KS}(r) \right\rangle \quad (49)$$

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn garante que a energia mínima do sistema é obtida por através da densidade do estado fundamental, este vínculo permite a minimização do funcional de energia otimizando o orbital de Kohn-Sham representado na equação 47, pois descreve a densidade eletrônica. Utilizando a condição de ortogonalidade.

$$\int \phi_i^{KS}(r)^* \phi_j^{KS}(r) dr = \delta_{ij} \quad (50)$$

A minimização do funcional da energia é dada por

$$\delta \left[ E[\phi_i^{KS}(r)] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \left( \int \phi_i^{KS}(r)^* \phi_j^{KS}(r) dr \right) \right] = 0 \quad (51)$$

onde  $\epsilon_{ij}$  multiplicadores de Lagrange. Calculando o método variacional obtemos as equações de Kohn-Sham, equações de Schroedinger para uma partícula, dadas por

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_r^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_i^{KS}(r) = \epsilon_i^{KS} \phi_i^{KS}(r) \quad (52)$$

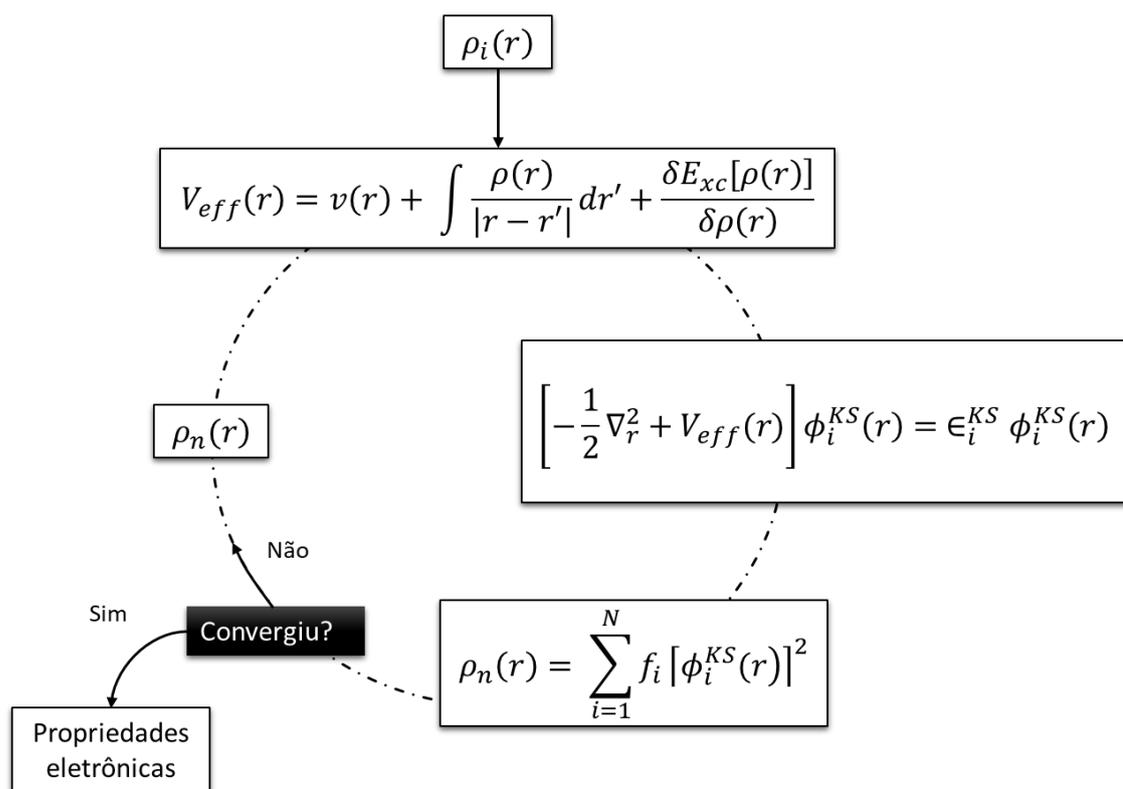
onde

$$V_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (53)$$

O termo  $V_{eff}(r)$  é o potencial efetivo de Kohn-Shan, o que se aplica sobre todos os elétrons do sistema. O primeiro termo representa o potencial externo, o segundo termo o potencial de Hartree e o último o potencial de troca-correlação.

O ciclo de auto consistente é representado na Figura 11. A densidade tentativa,  $\rho_i(r)$ , é tomada como inicial para terminar o potencial efetivo e a partir desse potencial determinar os orbitais de Kohn-Sham, que podem ser utilizados para calcular uma nova densidade,  $\rho_n(r)$ , onde  $n$  é o número de ciclos completos. Esse ciclo se repete até que a diferença entre densidades consecutivas atenda os critérios de convergência.

Figura 11 - Ciclo de auto-consistente de Kohn-Sham.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A chave da teoria de Kohn-Sham é calcular a energia cinética sob a suposição de elétrons não interativos. A diferença entre a energia cinética exata e a calculada assumindo elétrons que não interagem é pequena. A energia cinética restante é absorvida em um termo de correlação-troca.

### 3.7.3 Funcionais de troca e correlação

Até o presente momento, nenhuma referência a aproximações foi realizada, de fato, a DFT possibilita uma solução exata do problema de muitos corpos. No entanto, não se conhece a forma explícita do funcional de troca-correlação  $E_{xc}[\rho(r)]$  e o potencial  $v_{xc}(r)$  correspondente. Nesta seção são descritas as aproximações mais utilizadas para esse termo, de uma maneira concisa a Aproximação da Densidade Local (LDA - do inglês, *Local Density Approximation*) e aproximação utilizada nesse projeto, um aperfeiçoamento chamado de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - do inglês, *Generalized Gradient Approximation*) com a formulação proposta por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) <sup>75</sup>

### 3.7.3.1 Funcional LDA

Na Aproximação da Densidade Local (LDA), pressupõe-se que a densidade local possa ser tratada como um gás de elétron uniforme, ou equivalentemente, que a densidade é uma função que varia lentamente. Um sistema heterogêneo real é particionado em volumes infinitesimais, onde se assume a densidade eletrônica constante em cada um desses volumes. A energia de troca-correlação do sistema é

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (54)$$

onde  $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$  é a energia de troca-correlação por elétron num gás eletrônico de densidade constante. As energias de troca e correlação habitualmente são calculadas separadamente.

A energia de troca  $E_x$  é descrita como <sup>76</sup>

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) d^3r \quad (55)$$

A energia de correlação é mais complexa é obtida por meio de ajustes com base nos estudos de Gell-Man e Brueckner<sup>77</sup> e Ceperly e Alder <sup>78</sup>. Estudos mais recentes utilizam amplamente o proposta desenvolvida por Vosko, Wilk e Nursair (VWN) <sup>79</sup> e a proposta de Perdew e Wang (PW) <sup>80</sup>, o método mais preciso entre os citados.

Para densidades eletrônicas que variam rapidamente o LDA não é uma aproximação coerente, a propostas posteriores descrevem a correlação local envolvendo um gradiente de  $\rho(r)$ .

### 3.7.3.2 Funcional GGA

Nos métodos de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) avalia-se a densidade local no ponto  $r$  e a variação espacial, gradiente da densidade eletrônica no mesmo ponto. Dessa forma, aplica-se funções mais gerais do  $\rho(r)$  e  $\nabla\rho(r)$  onde temos

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int F[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (56)$$

Os métodos GGA também são às vezes referidos como métodos não locais, embora isso seja um pouco contraditório, pois os funcionais dependem apenas da densidade (e derivada) em um determinado ponto <sup>2</sup>, portanto, definir como uma aproximação semilocal é mais coerente devido a sua dependência com  $\nabla\rho(r)$ .

A energia de troca assume a forma de

$$E_x^{GGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) F_x(s) d^3r \quad (57)$$

onde  $F_x$  é o fator de intensidade de troca, que informa o quanto de energia de troca é elevado em relação ao seu valor LDA para um dado  $\rho(r)$  e  $s$  é o gradiente de densidade reduzido adimensional que indica a não-homogeneidade local da densidade.

$$s = \frac{[\nabla\rho(r)]}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}}(r)} \quad (58)$$

J.P. Perdew e colaboradores propuseram vários funcionais de correlação de troca relacionados com base na remoção de oscilações espúrias na expansão tipo Taylor para primeira ordem e garantindo que os orifícios de troca e correlação se integram aos valores exigidos de -1 e 0. A parte de troca é gravada como um fator de aprimoramento multiplicado pela funcional LDA, onde a variável de gradiente sem dimensão  $x$  é definido como <sup>2</sup>

$$\epsilon_x^{PBE} = \epsilon_x^{LDA} F_x \quad (59)$$

$$F_x = 1 + a - \frac{a}{1 + bx^2} \quad (60)$$

A parte de correlação é similarmente escrita como um fator de aprimoramento adicionado ao funcional LDA, em que a variável  $t$  está relacionada à variável  $x$  por meio de outra função de polarização de rotação:

$$\epsilon_c^{PBE} = \epsilon_c^{LDA} + H(t) \quad (61)$$

$$H(t) = cf_3^3 \ln \left[ 1 - dt^2 \left( \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right) \right] \quad (62)$$

$$A = d \left[ \exp \left( -\frac{\epsilon_c^{LDA}}{cf_3^3} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (63)$$

$$f_3(\zeta) = \frac{1}{2} \left[ (1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (64)$$

$$t = \left[ 2(3\pi^3)^{\frac{1}{3}} f_3 \right]^{-1} x \quad (65)$$

Os parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  nesses funcionais são não empíricos, ou seja, não são obtidos ajustando-se a dados experimentais.

### 3.8 Pseudopotenciais

Os átomos de elevado número atômico possuem uma grande quantidade de elétrons de *core*, que são aqueles que não estão envolvidos diretamente na ligação química. Estes são, como já mencionado, sem importância no sentido químico, mas é necessário usar muitas funções de base para expandir os orbitais correspondentes, caso contrário, os orbitais de valência não serão adequadamente descritos. Na metade inferior da tabela periódica, os efeitos relativísticos complicam ainda mais as coisas. Esses dois problemas podem ser solucionados simultaneamente, modelando os elétrons do núcleo por uma função adequada e tratando apenas os elétrons de valência explicitamente

A modelagem dos elétrons do *core*, introduzida inicialmente por Hellmann<sup>81</sup>, é geralmente chamada pseudopotencial (PP), onde temos um potencial efetivo usado

para substituir o potencial real gerado pelo conjunto de prótons e elétrons do próximo ao núcleo. Os estados eletrônicos de caroço são eliminados e os elétrons de valência são descritos por uma pseudofunção de onda sem nodos. A negligência de um tratamento explícito dos elétrons do núcleo, geralmente produz bons resultados por uma fração do custo de um cálculo envolvendo todos os elétrons e parte dos efeitos relativísticos. <sup>2</sup>

Existem uma grande liberdade no design de um pseudopotencial, no entanto restringiremos nossa abordagem ao método proposto por Troullier e Martins <sup>82</sup>, pois, satisfaz as condições de norma-conservada propostas no método de Hamann, Schlüter, e Chiang (HSC). <sup>83</sup>

O pseudopotencial com conservação da norma possui quatro propriedades básicas:

1. Os autovalores do hamiltoniano real devem coincidir com os pseudoautovalores,
2. A função de onda real e a pseudofunção de onda devem ser iguais para  $r \geq r_c$ , onde  $r_c$  é o raio de corte e está além das regiões de grande oscilações da função de onda.
3. A integral da densidade de carga das funções de onda real e pseudofunção deve ser iguais dentro da esfera de raio  $r_c$ .
4. A derivada logarítmica e a primeira derivada em relação a energia da função de onda real e a pseudofunção devem coincidir para  $r \geq r_c$

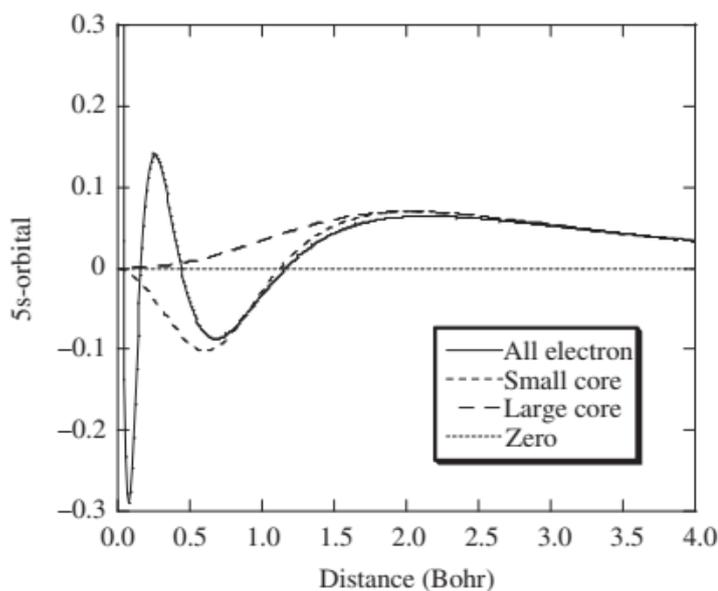
Para prata com um número atômico de 47, por exemplo, pode-se considerar duas opções diferentes de tamanho de *core*, em que os elétrons substituídos por um pseudopotencial são indicados em itálico e os demais elétrons em negrito:

- “Large-core” PP: 11 elétrons explícitos:  $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (4s)^2 (3d)^{10} (4p)^6$  **(4d)<sup>10</sup> (5s)<sup>1</sup>**
- “Small-core” PP: 19 elétrons explícitos:  $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6$  **(4s)<sup>2</sup> (3d)<sup>10</sup> (4p)<sup>6</sup> (4d)<sup>10</sup> (5s)<sup>1</sup>**

- All-electron: 47 elétrons explícitos:  $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (4s)^2 (3d)^{10} (4p)^6 (4d)^{10} (5s)^1$

A forma do orbital 5s (pseudo) resultante para essas opções é mostrada na Figura 12.

Figura 12 - O orbital 5s para Ag com um potencial de núcleo efetivo de elétrons, grandes ou pequenos core.



Fonte: <sup>2</sup>.

Com base na pseudofunção que obedeça às regras descritas acima o pseudopotencial é expresso através inversão da equação radial de Kohn-Shan

$$V_l^{PS}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}(r)} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [rR_l^{PS}(r)] \quad (66)$$

O pseudopotencial de Troullier e Martins é considerado um potencial suave e não local, proveniente de modificações realizadas no procedimento de Kerker <sup>84</sup>. As pseudofunções definidas por Kerker são

$$\phi_{nl}^{PS}(r) = \begin{cases} \psi_{nl}(r) & \text{se } r \geq r_c \\ r^{-l} e^{p(r)} & \text{se } r < r_c \end{cases} \quad (67)$$

onde  $p(r)$  é um polinômio que diferencia os modelos, Kerker o definiu para um polinômio de quatro grau e Troullier e Martins o descreve em um polinômio de grau seis em  $r^2$  como

$$p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12} \quad (67)$$

Os coeficientes desse polinômio representam os graus de liberdade necessários para ajustar a pseudofunção, onde  $c_n$  pode ser obtido pelas condições de conservação da norma e pelas condições de continuidade da pseudofunção e de suas quatro primeiras derivadas radiais em  $r_c$ .

A vantagem principal de utilizarmos a aproximação do pseudopotencial é diminuir número de funções de onda que precisam ser resolvidas pelo método autoconsistente com as equações de Kohn-Sham, diminuindo o custo computacional e o tempo empregado no problema.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O código computacional SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms* – Iniciativa Espanhola para Simulações Eletrônicas com Milhares de Átomos) (Referência) é utilizado para realizar cálculos de primeiros princípios da estrutura eletrônica e espacial do sistema de estudo. O código utiliza as aproximações LDA e GGA para o potencial de troca e correlação, pseudopotenciais de norma conserva e uma base de funções de orbitais atômicos localizados.

Utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) com aproximações dentro dos limites do gradiente generalizado (GGA) para o termo de troca e correlação com parametrização proposta por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Os elétrons de valência foram tratados via o pseudopotencial *ab initio* proposto por Troullier-Martins e a função de onda expandida pela combinação linear de orbitais atômicos numéricos.

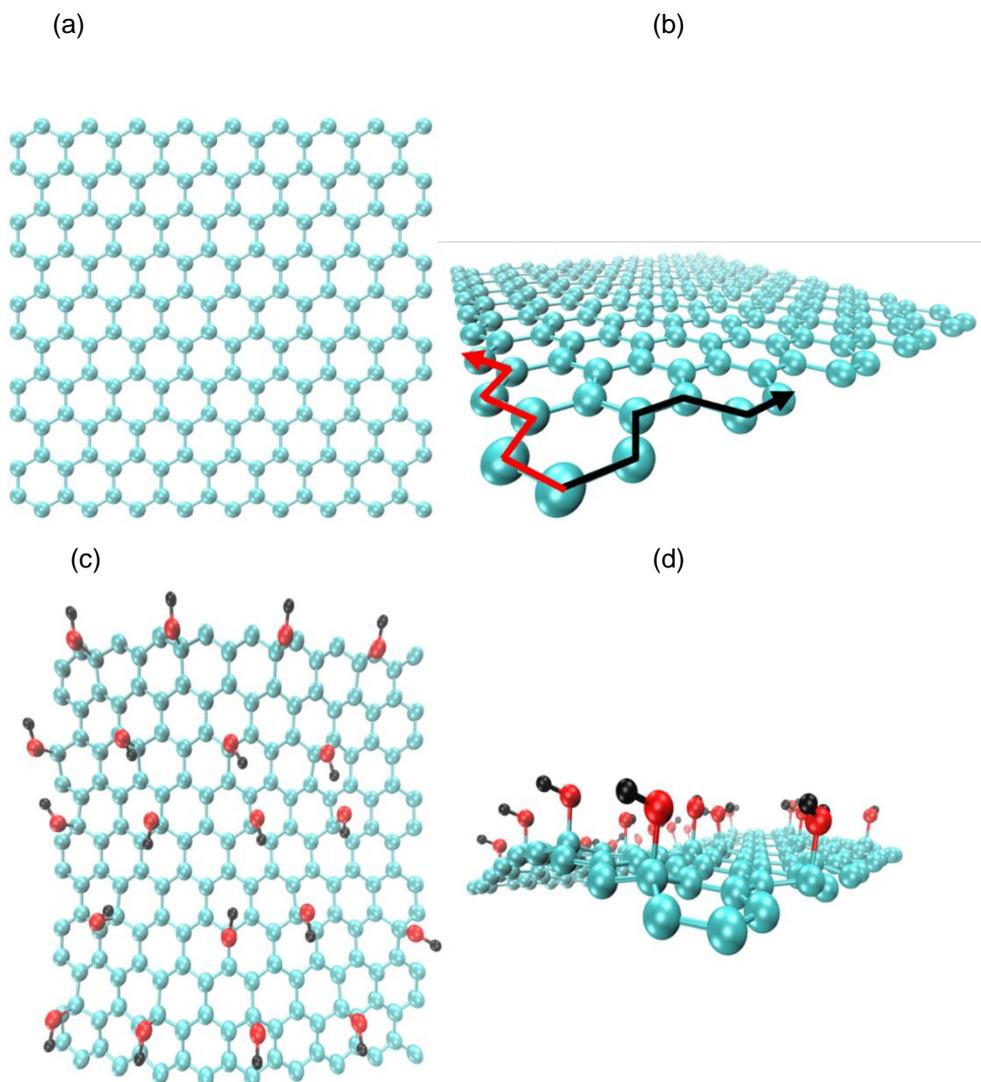
Para todas as estruturas estudadas, consideramos convergidas as interações auto-consistentes, entre duas interações consecutivas, quando a diferença de energia entre elas era menor do que  $10^{-4}$ . Os sistemas foram otimizados utilizando bases DZ para a estrutura de grafeno e óxido de grafeno e bases DZP para as nanopartículas e

moléculas de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Inicialmente otimizou-se a estrutura de suporte obtendo uma geometria de mínimo local com suas informações eletrônicas e estruturais, partindo desse estado de mínimo fixou-se as coordenadas atômicas da base. As nanopartículas foram otimizadas com livre movimentação sob o suporte estático até que a menor força entre os átomos fosse inferior ou igual 0,05 eV/Å.

Foram realizados cálculos eletrônicos com energia de corte,  $E_{cut}$ , de 250 Ry. Quanto maior essa energia, uma quantidade maior de ondas planas são utilizadas e, portanto, a precisão do cálculo aumenta, mas o custo computacional também é maior. Além da energia de corte, o estudo de convergência foi verificado com a relação à quantidade de pontos  $k$  utilizados na para efetuar a integração na primeira zona de Brillouin, para os sistemas estudados nesses trabalhos a malha de pontos  $k$  é dada por  $k = k_x \times k_y \times k_z$ , sendo usado 5 pontos  $k$ 's,  $k = 5 \times 5 \times 1$ , sendo assim a malha contém 25 pontos. Buscamos encontrar um balanço entre a precisão e tempo de cálculo.

As estruturas bidimensionais estudadas nesse trabalho apresentam propriedades periódicas no plano do sistema, mas não na direção perpendicular. Obtivemos as propriedades geométricas através do tratamento de supercélulas, essa representação permite tratar as configurações com condições não periódicas do arranjo cristalino dentro de um esquema com condições periódicas. Para nossas simulações otimizamos a estrutura de grafeno com 180 átomos e óxido de grafeno com 220 átomos, 180 átomos de carbono, 20 hidrogênios e 20 oxigênios. Na Figura 13 mostramos as estruturas convergidas.

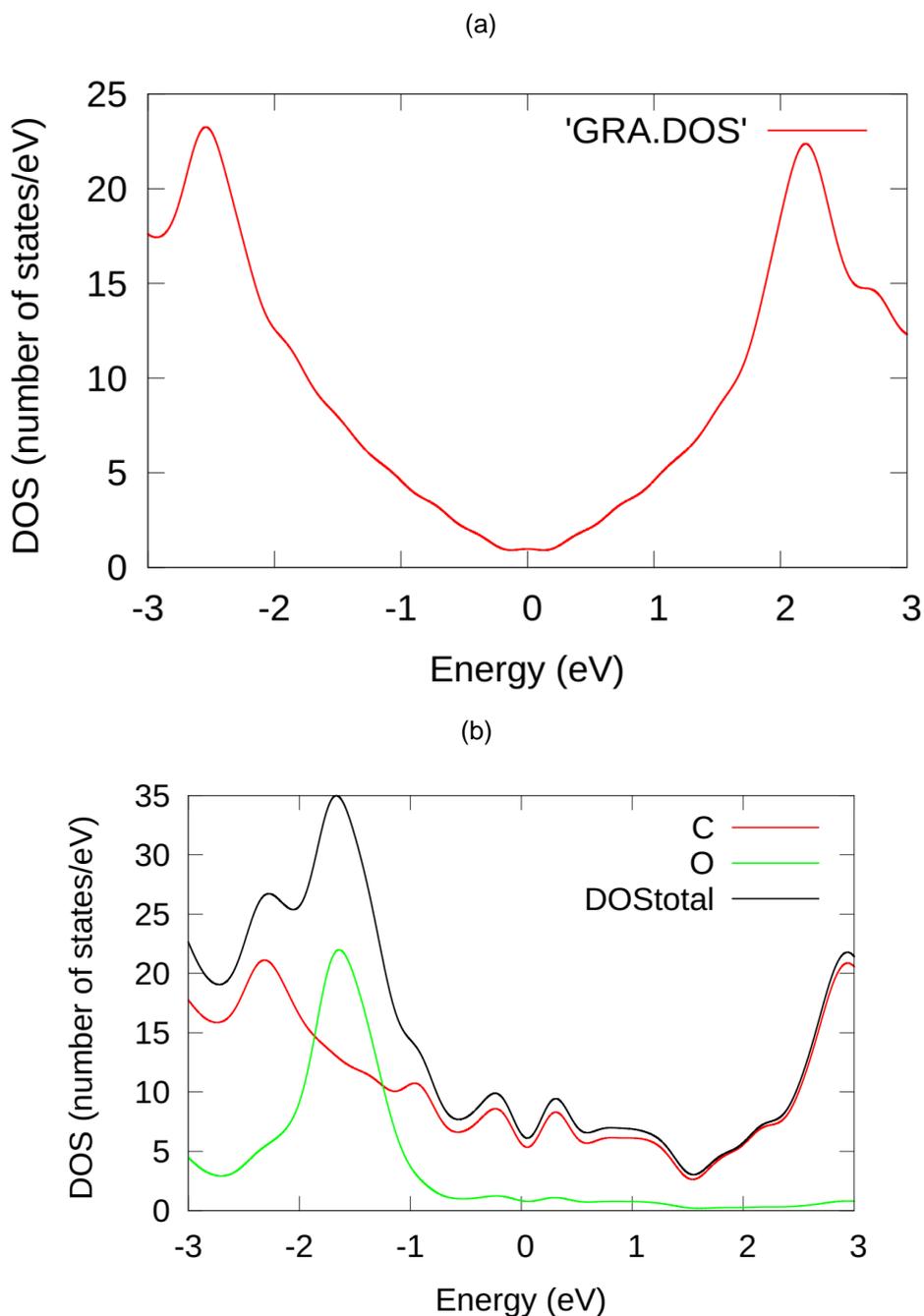
Figura 13 - (a); Estrutura do grafeno vista superior (a), (b); estrutura lateral, onde mostramos as direções zigzag e armchair (traços na cor vermelha e preta, respectivamente) (c); Estrutura do óxido de grafeno vista superior (a), (d); estrutura lateral, onde mostramos a curvatura do plano.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Investigamos as propriedades eletrônicas do grafeno e óxido de grafeno, analisando a densidade dos estados (DOS). A densidade de estados eletrônicos foi obtida para cada uma das estruturas, permitindo a comparação entre os níveis energéticos observados para os sistemas no vácuo conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14 - (a) DOS do grafeno; (b) DOS do óxido de grafeno.



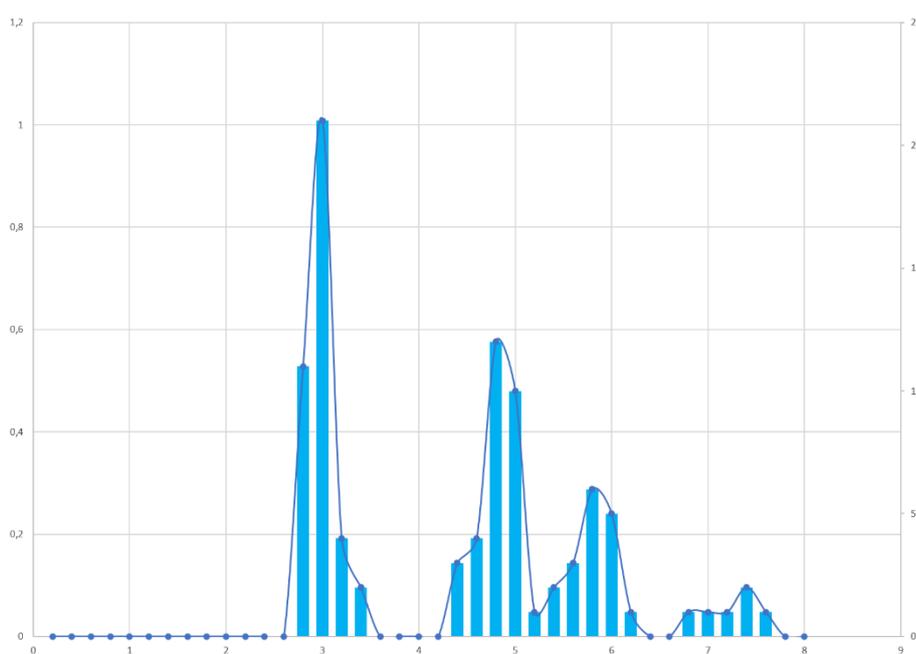
Fonte: Elaborada pelo autor.

A diferença na separação dos estados HOMO e LUMO observada para o grafeno é nula, coerente com a literatura, caracterizando o como semicondutor de gap nulo. O ponto Dirac não foi observado na DOS óxido de grafeno, pois as ligações dos grupos hidroxilas quebram a simetria da estrutura, os carbonos com hibridização  $sp^3$  deformam a geometria no plano ocasionando uma mudança drástica na estrutura eletrônica. Enquanto o DOS do óxido exibiu alguns picos entre -2 e 2 eV, o DOS do grafeno exibiu uma ampla dispersão quase linear entre -2 e 2 eV.

#### 4.1 Nanopartículas com 14 átomos de Platina

Nossos estudos para nanopartículas de platina foram realizados otimizações com o cluster de 14 átomos, as coordenadas iniciais da otimização é de aproximadamente de uma pirâmide com base quadrada de 3 camadas com os átomos partindo da maior proximidade possível. Fazendo uso do VMD para visualização da estrutura foram obtidas as distâncias de todos pares de átomo com suas possíveis combinações na nanopartícula. Em seguida, os valores foram agrupados em histogramas, indicando, dessa maneira, qual a distância predominante ao longo de pares da nanopartícula.

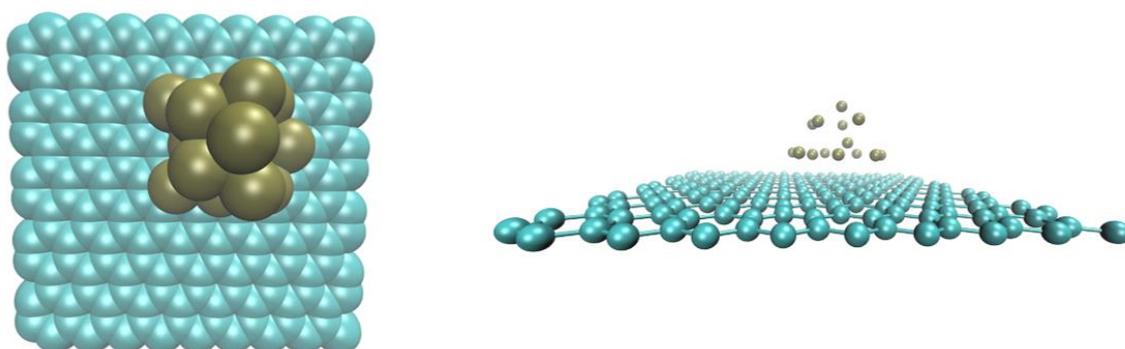
Figura 15 - Histograma com as distâncias da nanopartícula Pt<sub>14</sub>.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Podemos observar a distância média na Pt<sub>14</sub> em contato com o suporte de grafeno é predominante de 2,70 Å a 3,0 Å (32 combinações) e 4,8 Å a 5,0 Å (22 combinações). A Figura 16 ilustra a estrutura do sistema convergida.

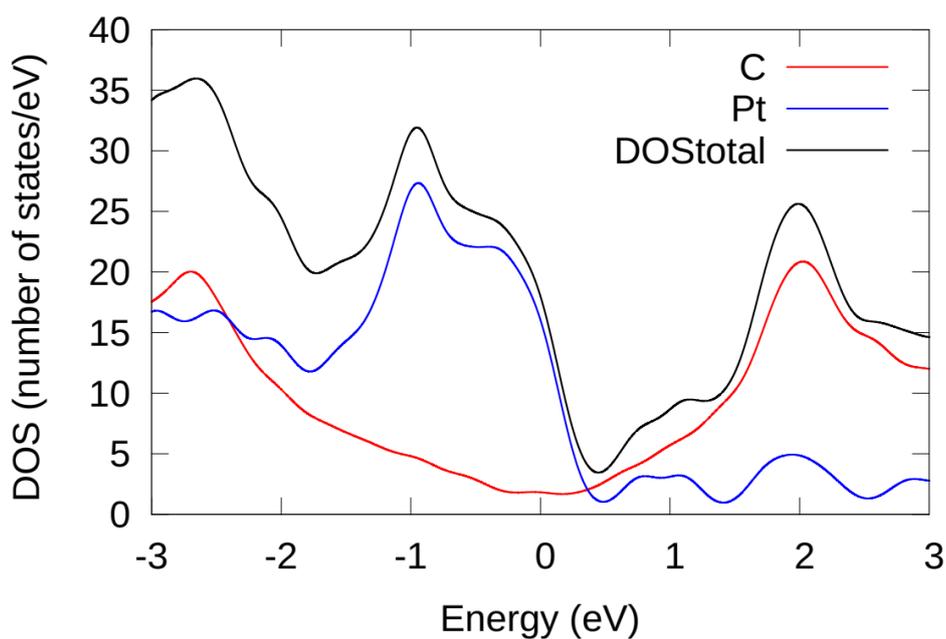
Figura 16 - Representação do sistema Pt<sub>14</sub> suportada em grafeno.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para uma análise da estrutura eletrônica plotamos o gráfico de densidade projetada de estados (PDOS) para nanopartículas interagindo com o suporte de grafeno indicado na Figura 17.

Figura 17 - Densidade de estados eletrônicos da Pt<sub>14</sub> suportada em grafeno.



Fonte: Elaborada pelo autor.

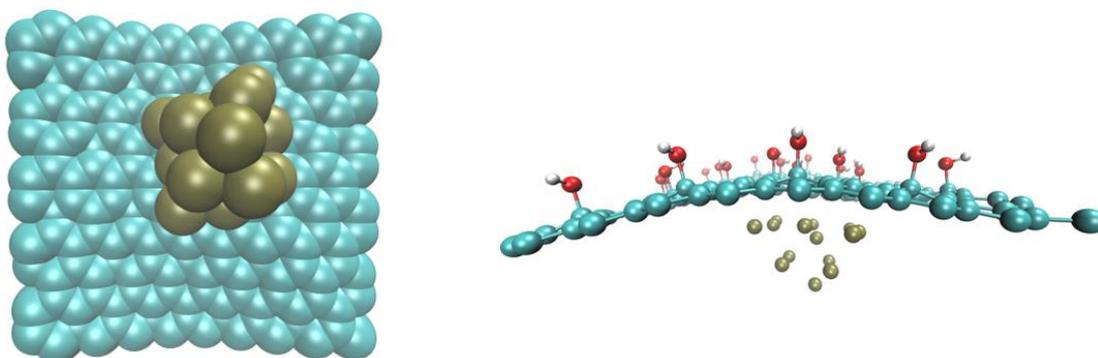
Comparando as figuras 14 (a) e 17 a diferença na separação dos estados HOMO e LUMO observada para o grafeno suporte é um indicativo de que o ambiente eletrostático na presença da Pt<sub>14</sub> é diferente. É possível observar uma maior

população de estados na banda de condução, podemos atribuir essa diferença por conta da injeção de elétrons da nanopartícula no sistema.

O estudo do óxido de grafeno como suporte da Pt<sub>14</sub> foi realizado por duas abordagens, a nanopartícula em contato com os grupos hidroxilas indiretamente e diretamente, nomeamos como contato de face e contra face respectivamente.

A otimização geométrica do sistema iniciou-se com as coordenadas do óxido de grafeno isolado otimizado da Figura 13 (d) e as mantivemos fixas relaxando somente a Pt<sub>14</sub>. A Figura 18 ilustra a estrutura do sistema otimizado.

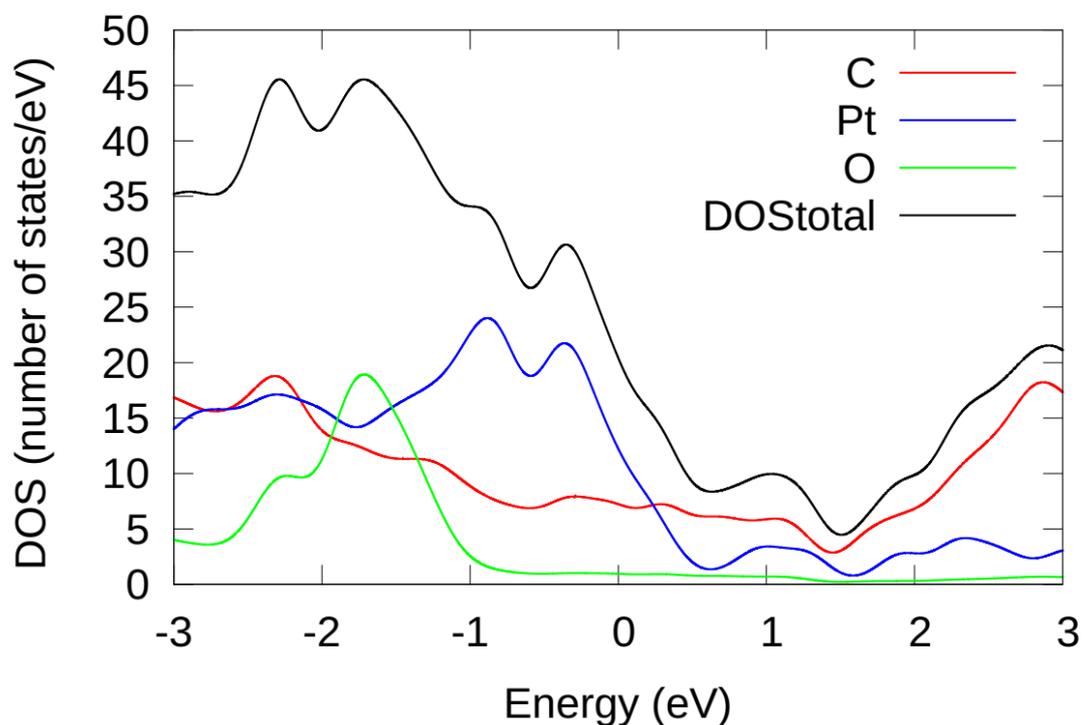
Figura 18 - Representação do sistema Pt<sub>14</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na face.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O gráfico de densidade projetada de estados (PDOS) para o sistema de óxido de grafeno com nanopartícula em contato com a face está plotado na Figura 19.

Figura 19 - Densidade de estados eletrônicos da Pt<sub>14</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na face.

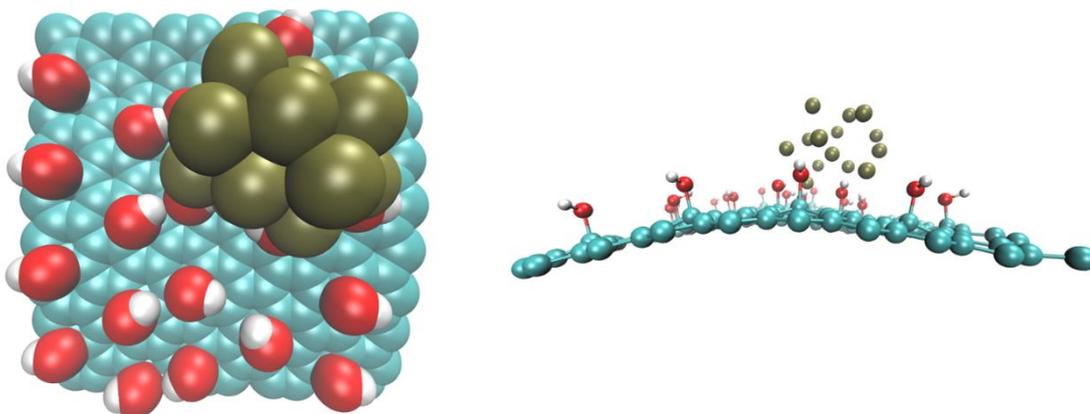


Fonte: Elaborada pelo autor.

No gráfico da Figura 19 é notável que densidade projetada de estados da Pt mantém a características da Figura 17, Pt suportada sobre grafeno, no entanto é possível observar uma leve alteração no número de estados ocupados próximo ao nível de Fermi.

Para o sistema com a nanopartícula em contato com os grupos hidroxilas diretamente, o contra face, a otimização geométrica manteve as coordenadas do suporte fixo apenas possibilitando a mobilidade os átomos do metal. A Figura 20 ilustra a estrutura do sistema otimizado.

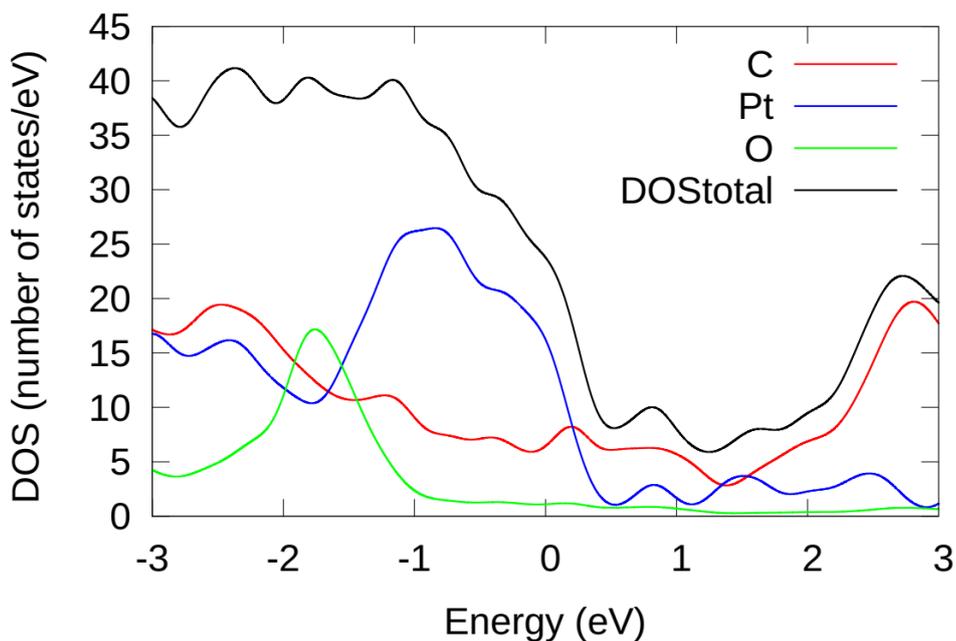
Figura 20 - Representação do sistema Pt<sub>14</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na contra face



Fonte: Elaborada pelo autor

O gráfico de densidade projetada de estados (PDOS) para o sistema de óxido de grafeno com nanopartícula em contato com a contra face está plotado na Figura 21.

Figura 21 - Densidade de estados eletrônicos da Pt<sub>14</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na contra face



Fonte: Elaborada pelo autor

A estrutura eletrônica da platina quando suportada pelas hidroxilas diretamente tem um aumento significativo na população dos estados ocupados. Pode-se atribuir essa alteração pela menor população de estados do oxigênio na região de -2 eV comparada a PDOS da Figura 19 na mesma região.

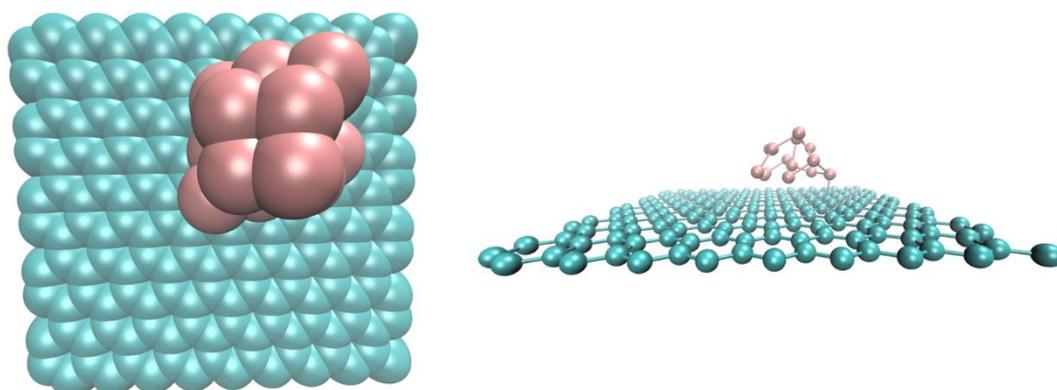
O histograma com as atribuições de distâncias para os sistemas com nanopartícula suportada no óxido grafeno, contato de face e contra face é equivalente em todas as combinações com a Figura 15.

#### 4.2 Nanopartículas com 14 átomos de Rutênio

Nossos estudos para nanopartículas de rutênio com 14 átomos seguiram o mesmo protocolo da seção anterior. Os valores de distâncias foram agrupados em histograma que também é equivalente em todas as combinações com a Figura 15, isto para ambos os sistemas, metal suportado sobre grafeno e óxido de grafeno.

As otimizações de geometria suportadas em grafeno para ambas as espécies de metais iniciaram com as mesmas coordenadas e com o grafeno fixo. A Figura 22 ilustra o sistema com a sua geometria convergida.

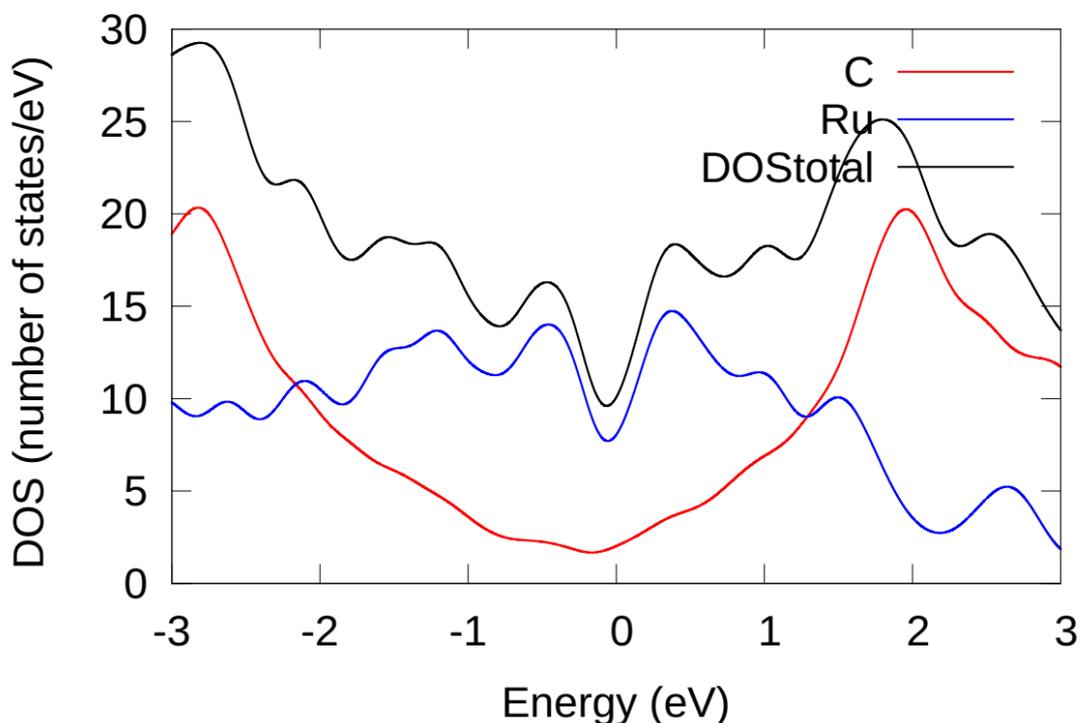
Figura 22 - Representação do sistema  $Ru_{14}$  suportada em grafeno.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para uma análise da estrutura eletrônica plotamos o gráfico de densidade projetada de estados (PDOS) para nanopartículas interagindo com o suporte de grafeno indicado na Figura 23.

Figura 23 - Densidade de estados eletrônicos da Ru14 suportada em grafeno.



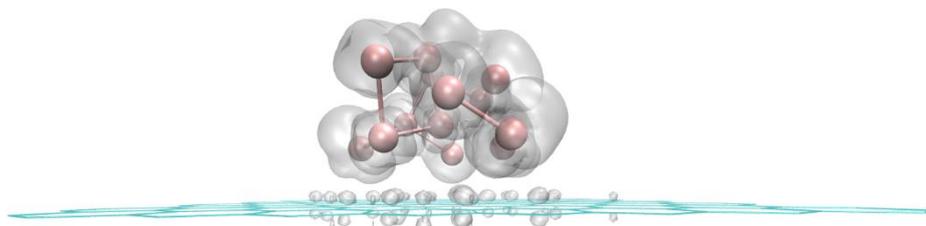
Fonte: Elaborada pelo autor

Comparando a figura 17 e 23 em relação a DOS total do sistema é evidente um aumento expressivo no número de estados em relação a banda de condução. Esse aspecto pode ser atribuído a natureza da espécie metálica, analisando a PDOS do rutênio no sistema, ela contribui de uma maneira muito significativa na DOS total do sistema. A contribuição do rutênio próximo ao nível de Fermi na banda de condução é bem mais eficiente se comparado a platina.

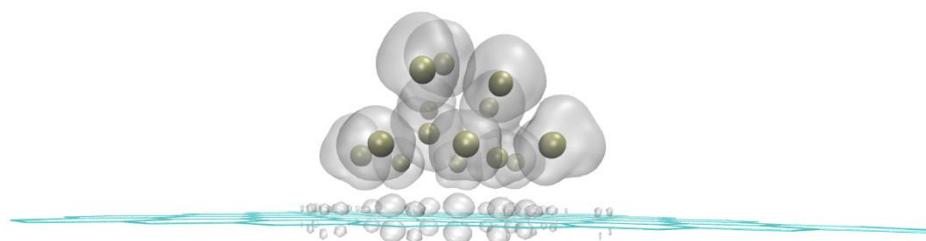
Para estudar o efeito da natureza eletrônica do metal evidenciamos a densidade local de estados (LDOS) para ambos os sistemas. A faixa observada é entre -0,7 eV a -0,3 eV para o HOMO que está representada na Figura 24.

Figura 24 - Densidade local de estados eletrônicos da (a) Ru<sub>14</sub> suportada em grafeno e (b) Pt<sub>14</sub> suportada em grafeno na faixa de -0,3 eV a -0,7 eV.

a)



b)

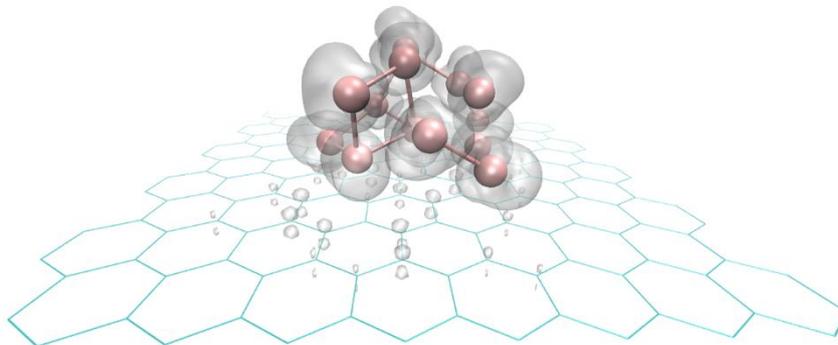


Fonte: Elaborada pelo autor.

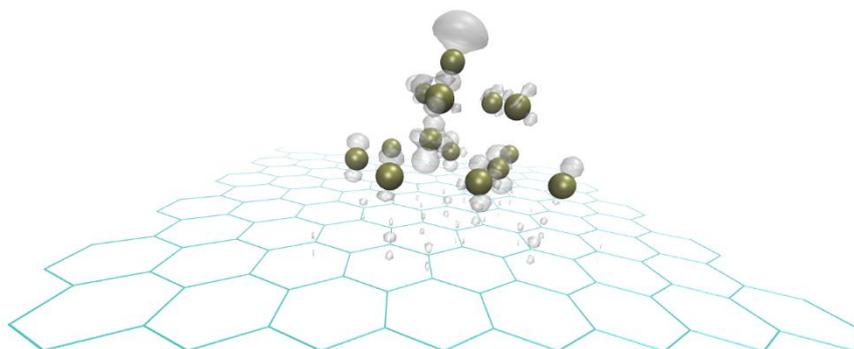
Para a representação do LUMO a faixa observada está entre 0,3 eV e 0,7 eV para o sistema com Ru<sub>14</sub> e uma faixa de 0,7 eV a 1,1 eV para o sistema com Pt<sub>14</sub> que está representada na Figura 25.

Figura 25 - Densidade local de estados eletrônicos da (a) Ru<sub>14</sub> suportada em grafeno na faixa de 0,3 eV a 0,7 eV e (b) Pt<sub>14</sub> suportada em grafeno na faixa de 0,7 eV a 1,1 eV.

a)



b)



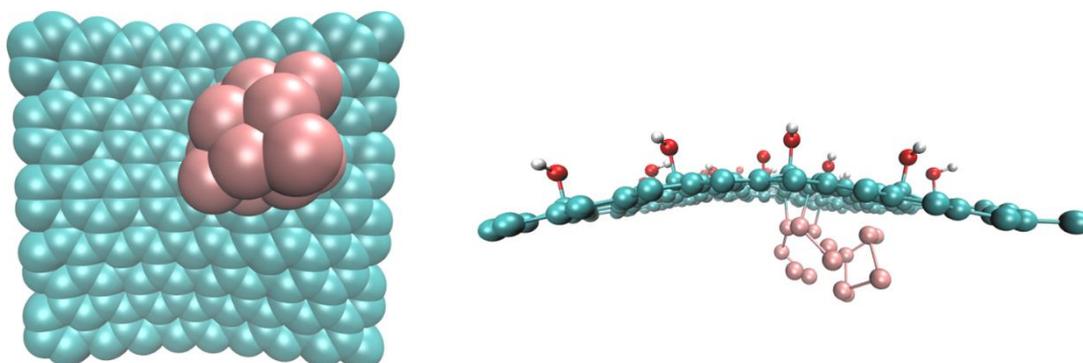
Fonte: Elaborada pelo autor

As diferenças entre os sistemas são mais explícitas ao se destacar a região de LUMO, a densidade local é maior no sistema com o Ru<sub>14</sub>. Para uma mesma faixa de comparação do HOMO o sistema de Pt<sub>14</sub> suportada em grafeno possui uma maior densidade em átomos específicos de carbono.

Para os estudos com o óxido de grafeno como suporte para o Ru<sub>14</sub> foi realizada mesma abordagem realizada com a Pt<sub>14</sub>, a nanopartícula em contato com os grupos hidroxilas indiretamente e diretamente nomeamos como contato de face e contra face respectivamente.

A otimização geométrica do sistema iniciou-se com as coordenadas do óxido de grafeno isolado otimizado da Figura 13 (d) e as mantivemos fixas relaxando somente a Ru<sub>14</sub>. A Figura 26 representa a estrutura do sistema otimizada.

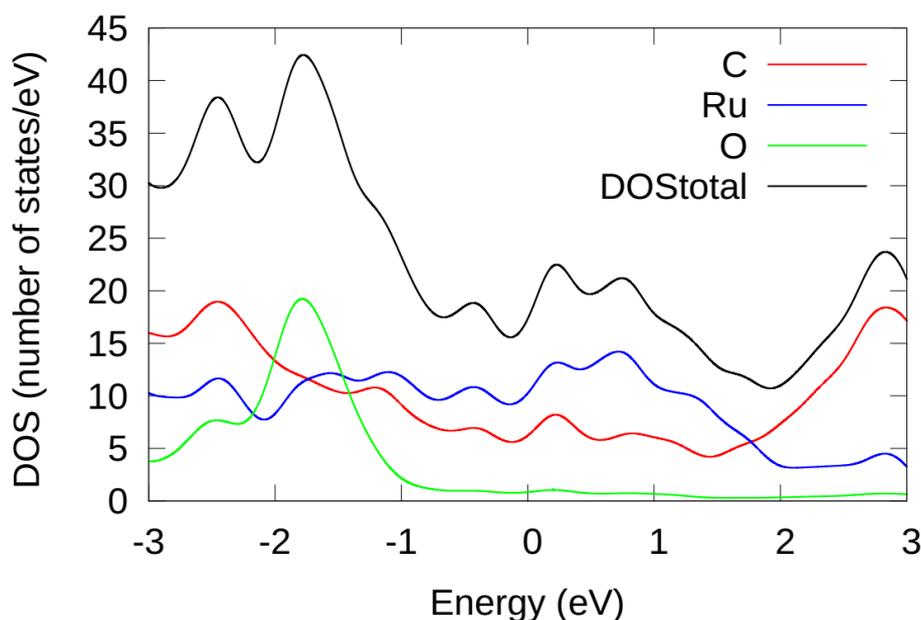
Figura 26 - Representação do sistema Ru<sub>14</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na face.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O gráfico de densidade projetada de estados (PDOS) para o sistema de óxido de grafeno com nanopartícula em contato com a face está plotado na Figura 27.

Figura 27 - Densidade de estados eletrônicos da Ru<sub>14</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na face.

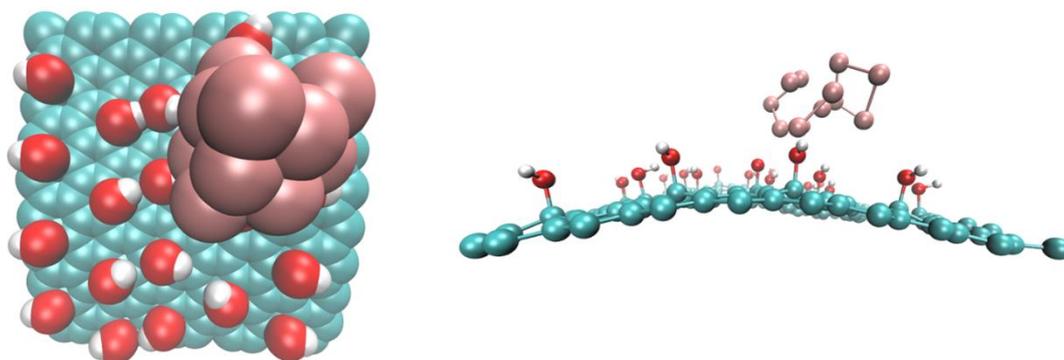


Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao analisar as densidades projetadas da Figura 19 e compará-las com a Figura 27 nota-se que as características eletrônicas do óxido de grafeno foram mantidas num geral em relação a mudança de metal. A densidade projetada do carbono no sistema com Ru está levemente transladada no sentido negativo em relação ao sistema com Pt, podendo se também observar um aumento do gap entre as bandas próximo ao nível de Fermi em relação a densidade projetada do carbono no sistema com Ru.

A Figura 28 representa o sistema contra face com sua estrutura otimizado.

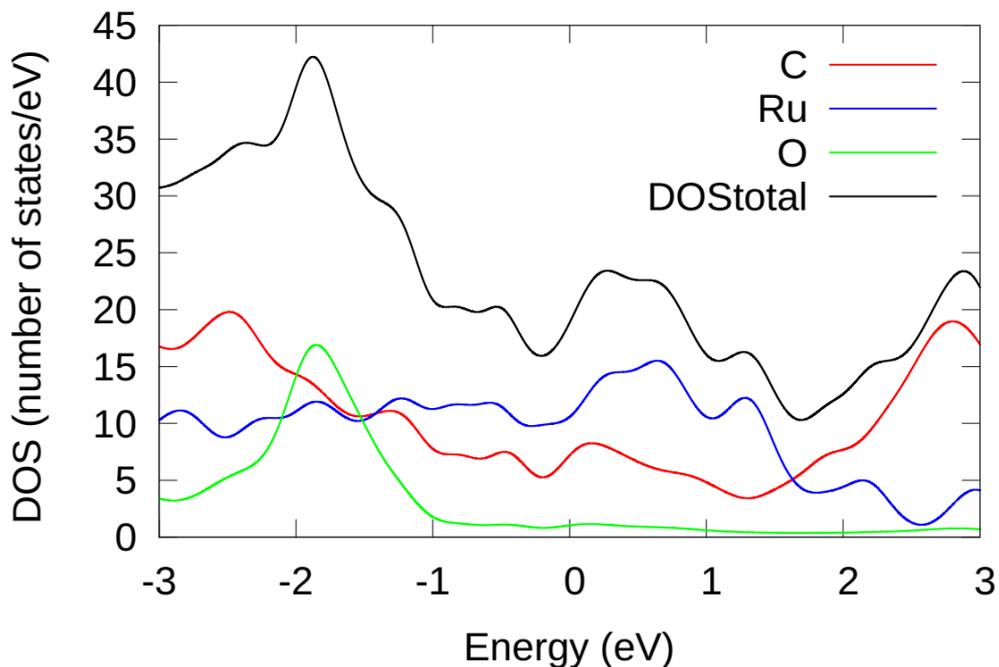
Figura 28 - Representação do sistema Ru<sub>14</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na contra face.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O gráfico de densidade projetada de estados (PDOS) para o sistema de óxido de grafeno com nanopartícula em contato com a face está plotado na Figura 29.

Figura 29 - Densidade de estados eletrônicos da Ru<sub>14</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na contra face.



Fonte: Elaborada pelo autor.

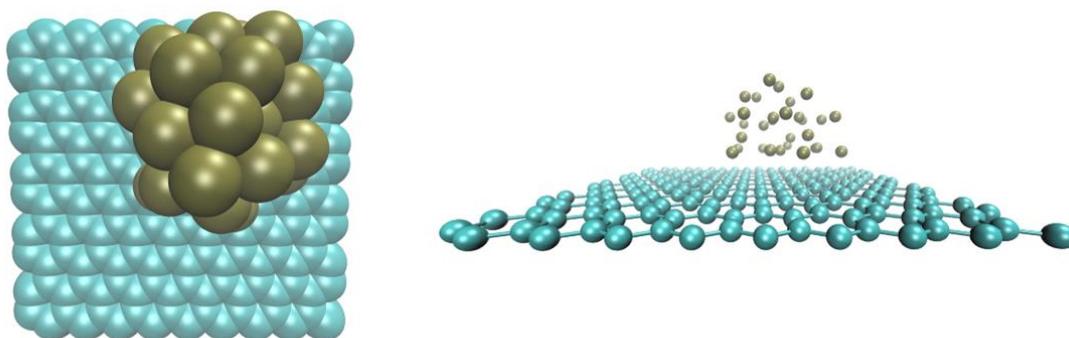
Analisando as figuras 27 e 29 e as comparando-as existe um pico na região -2,7 eV explícito no sistema da nanopartícula em contato com a face, verificando as densidades projetadas do Ru em ambos os sistemas é possível atribuir a mudança eletrônica do metal e até mesmo na conformação da nanopartícula.

### 4.3 Nanopartículas com 30 átomos de platina

Nossos estudos para nanopartículas de platina abordaram estruturas com 30 átomos em ambos os suportes, grafeno e óxido de grafeno. As coordenadas iniciais da otimização é de aproximadamente de uma pirâmide com base quadrada de 4 camadas com os átomos partindo da maior proximidade possível.

As otimizações iniciaram com as estruturas suporte com suas coordenadas fixas e um aglomerado de átomos metálicos em formado de pirâmide sobre as bases. A nanopartícula foi relaxada até os valores de força entre os átomos serem iguais ou menores  $0,05 \text{ eV/\text{Å}}$ . Para a otimização do sistema com platina suportada em grafeno a Figura 30 representa a geometria otimizada.

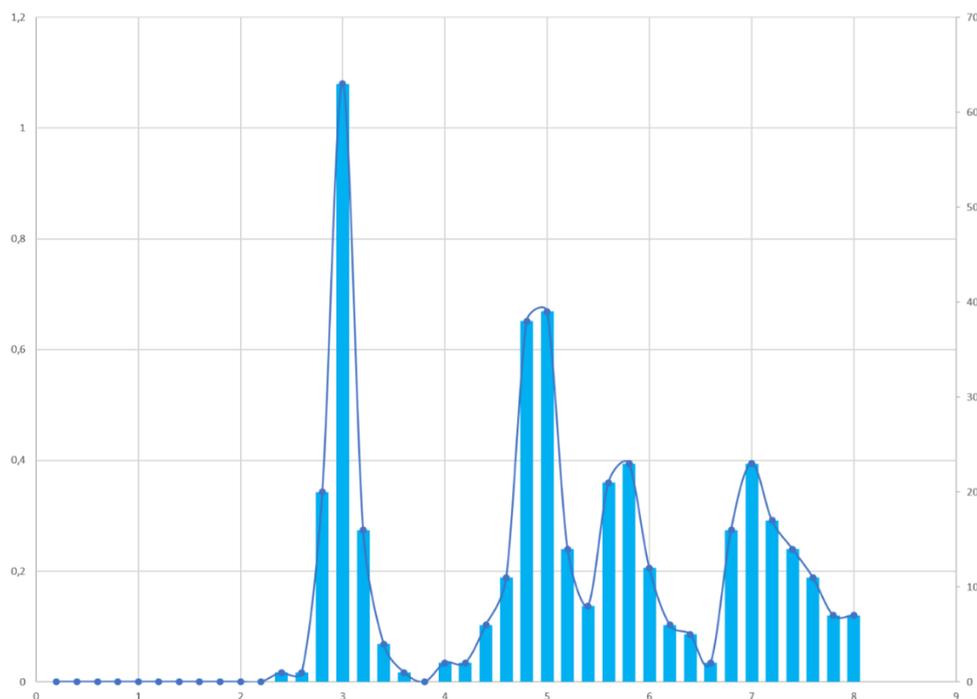
Figura 30 - Representação do sistema  $\text{Pt}_{30}$  suportada em grafeno.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em seguida, os valores foram agrupados em histogramas, indicando, dessa maneira, qual a distância predominante ao longo dos pares de átomos que compõe a nanopartícula.

Figura 31 - Histograma com as distâncias da nanopartícula Pt<sub>30</sub> suportada em grafeno.

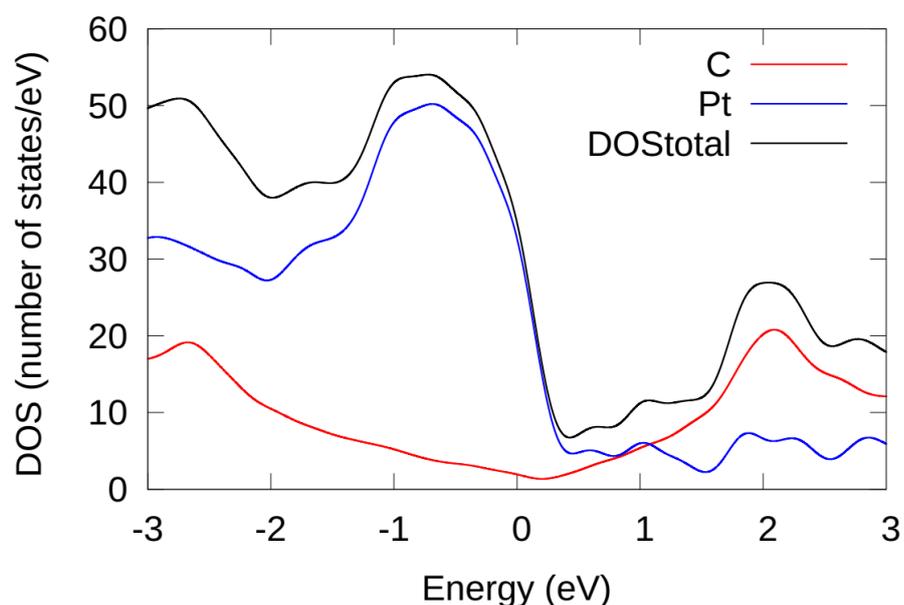


Fonte: Elaborada pelo autor.

Podemos observar a distância média na Pt<sub>30</sub> em contato com o suporte de grafeno é predominante de 2,70 Å a 3,0 Å (83 combinações) e 4,8 Å a 5,0 Å (77 combinações), nota-se picos com as distâncias na região de 6 Å e 7 Å.

A Figura 32 demonstra o gráfico de densidade projetada de estados (PDOS) para o sistema de platina suportada em grafeno.

Figura 32 - Densidade de estados eletrônicos da Pt<sub>30</sub> suportada em grafeno.

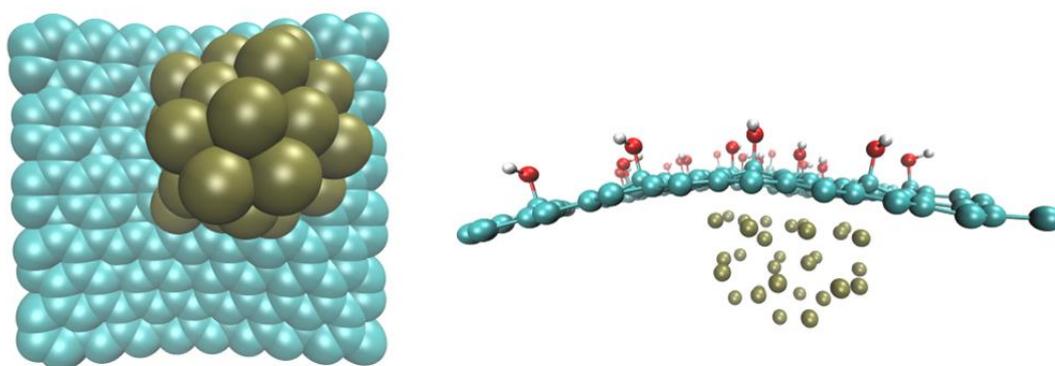


Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando as figura 17 e 32, sistema com 14 átomos de platina e sistema com 30 átomos de platina respectivamente, a característica da densidade projetada da platina se mantem, porém é notável um pico em torno de -0,5 eV para a Pt<sub>30</sub> inexistente na Pt<sub>14</sub>, podemos atribuir essa diferença ao número de átomos que compõe a nanopartícula.

Os estudos com óxido de grafeno como suporte da Pt<sub>30</sub> foram realizados com a nanopartícula em contato com os grupos hidroxilas indiretamente e diretamente. A otimização geométrica do sistema manteve as coordenadas do óxido de grafeno fixas e livres somente a Pt<sub>30</sub>. A Figura 33 representa a estrutura do sistema convergido.

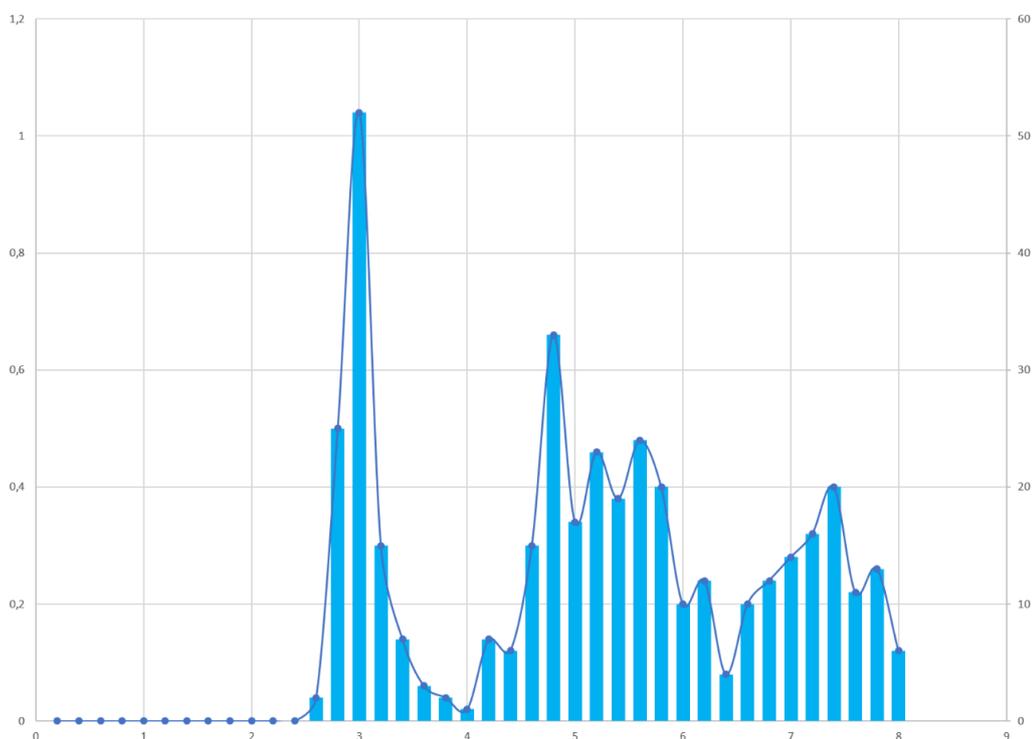
Figura 33 - Representação do sistema Pt<sub>30</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na face.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As distâncias de todas as combinações do sistema referente ao metal da Figura 33 foram agrupadas em um histograma indicado na Figura 34.

Figura 34 - Histograma com as distâncias da nanopartícula Pt<sub>30</sub> em suportada em óxido de grafeno em contato na face.

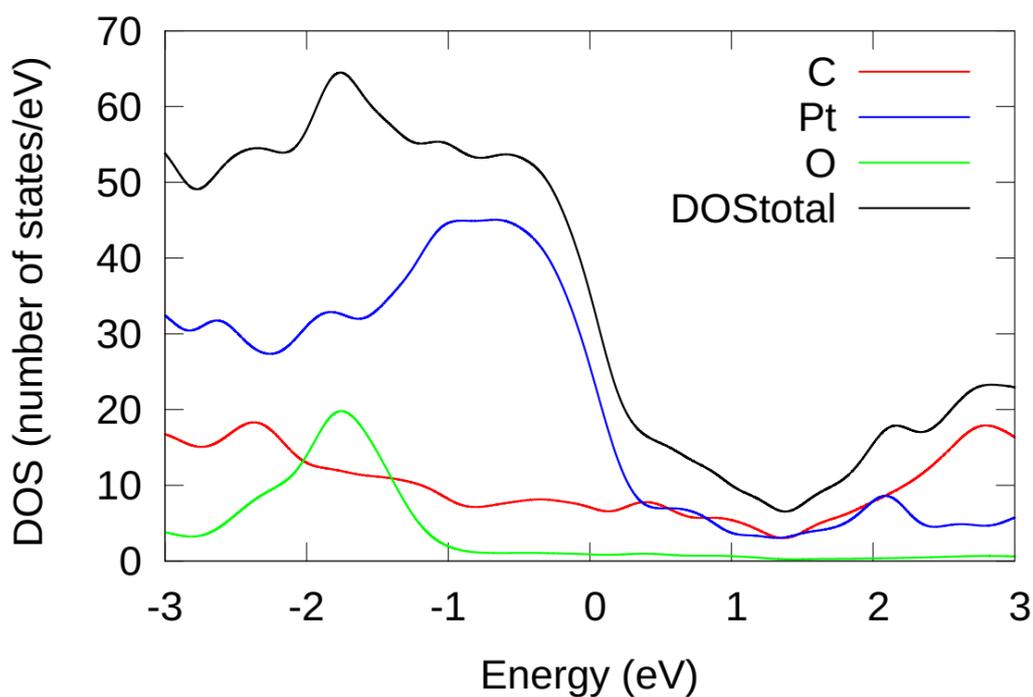


Fonte: Elaborada pelo autor.

Podemos observar que a distância média na Pt<sub>30</sub> suportada em óxido de grafeno com contato de face é predominante de 2,70 Å a 3,0 Å (77 combinações) e 4,8 Å à 5,0 Å (50 combinações). Percebe-se uma distribuição uniforme entre os valores de 5 Å à 6 Å se comparada a Figura 31 e um pico com distâncias próximas a 7,4 Å podendo indicar uma maior dispersão da nanopartícula em contato de face com o óxido de grafeno se comparada ao sistema com o suporte de grafeno representado na Figura 30.

A Figura 35 demonstra o gráfico de densidade projetada de estados (PDOS) para o sistema de platina suportada em óxido de grafeno em contato na face.

Figura 35 - Densidade de estados eletrônicos da Pt<sub>30</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na face

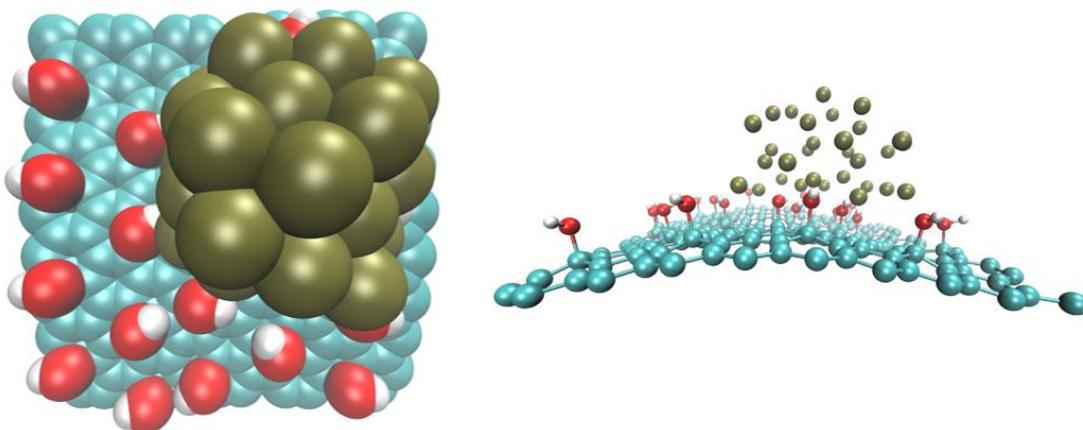


Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando as figuras 32 e 35, sistema com 30 átomos de platina suportados sobre grafeno e óxido de grafeno respectivamente, a característica da densidade projetada da platina se mantém, porém o pico na região de -1,0 eV a -0,5 eV é suavizado quando suportado sobre o óxido, sendo assim os estados ocupados diminuem próximo ao nível de Fermi em relação a platina.

A Figura 36 representa o sistema Pt<sub>30</sub> contra face com sua estrutura otimizado.

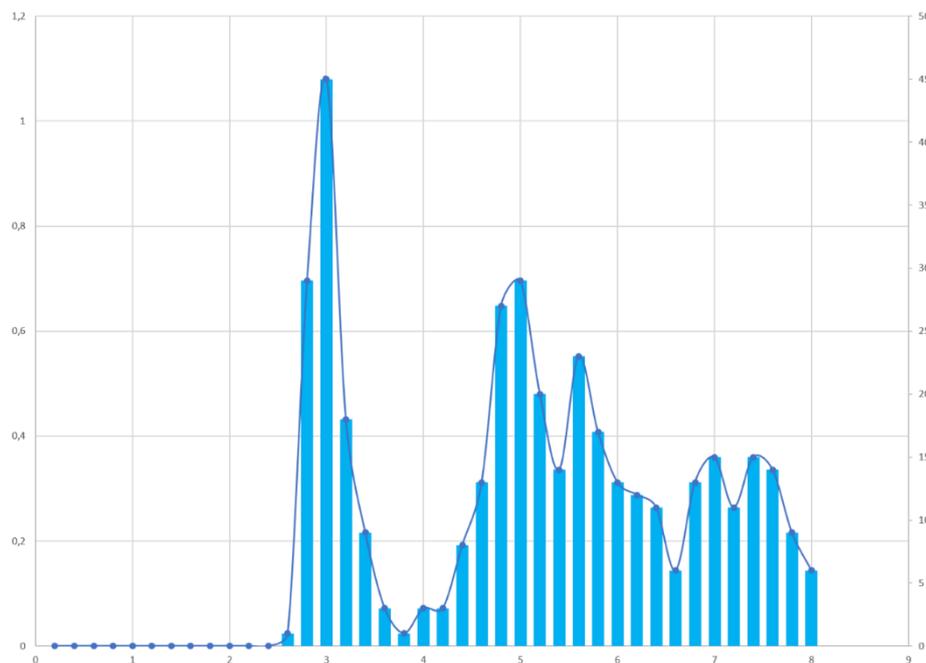
Figura 36 - Representação do sistema Pt<sub>30</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na contra face



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores de distâncias relativas de todas as combinações existentes na nanopartícula estão agrupados no histograma da Figura 37.

Figura 37 - Histograma com as distâncias da nanopartícula Pt<sub>30</sub> em suportada em óxido de grafeno em contato na contra face.

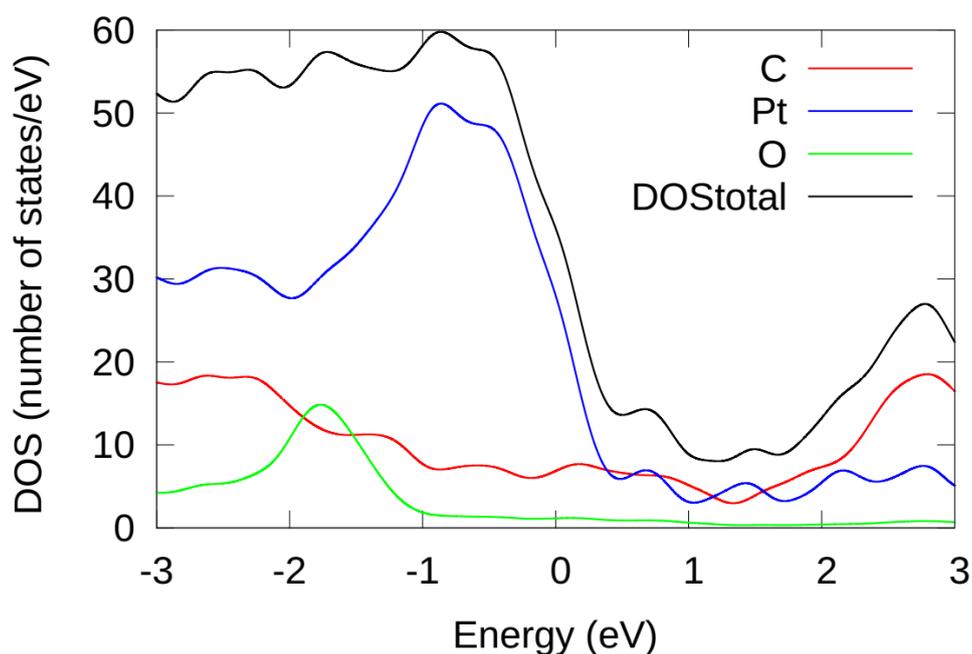


Fonte: Elaborada pelo autor.

Podemos observar a distância média na Pt<sub>30</sub> em contato com o suporte de grafeno em contato na contra face é predominante 2,70 Å a 3,0 Å (74 combinações) e 4,8 Å a 5,0 Å (56 combinações). Comparando os histogramas das figuras 34 e 37 e as combinações que estão com distâncias entre 6,8 Å e 8 Å temos para o contato de contra face e contato de face, 83 e 92 combinações respectivamente. Esse indício de frequência pode indicar uma nanopartícula com um menor número de camadas um maior espalhamento.

A Figura 38 demonstra o gráfico de densidade projetada de estados (PDOS) para o sistema de platina suportada em óxido de grafeno em contato na contra face.

Figura 38 - Densidade de estados eletrônicos da Pt<sub>30</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na contra face.



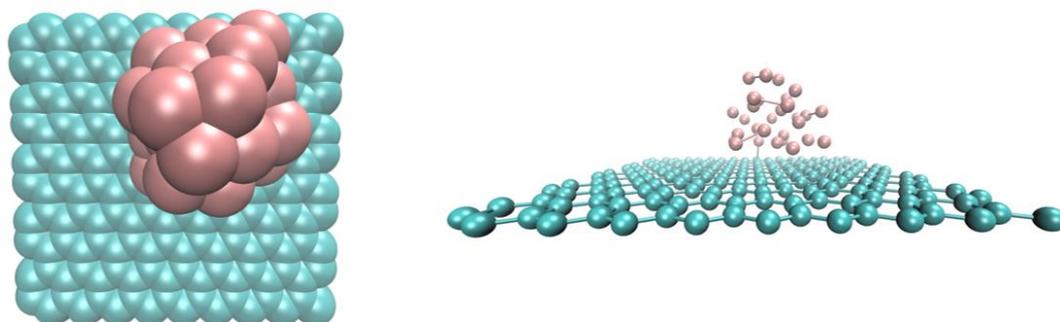
Fonte: Elaborada pelo autor.

O sistema representado na Figura 38 possui um menor número de estados ocupados em relação a DOS total se comparando ao sistema da Figura 35, ao analisarmos as densidade projetadas é possível notar uma menor contribuição significativa em relação ao oxigênio nesse sistema na região de -2,7 eV.

#### 4.4 Nanopartículas com 30 átomos de Rutênio

Nossos estudos para nanopartículas de rutênio com 30 átomos seguiram o mesmo protocolo da seção anterior. O sistema com nanopartícula sobre o suporte de grafeno tem sua estrutura geométrica otimizada apresentada na Figura 39 representa a estrutura do sistema convergido.

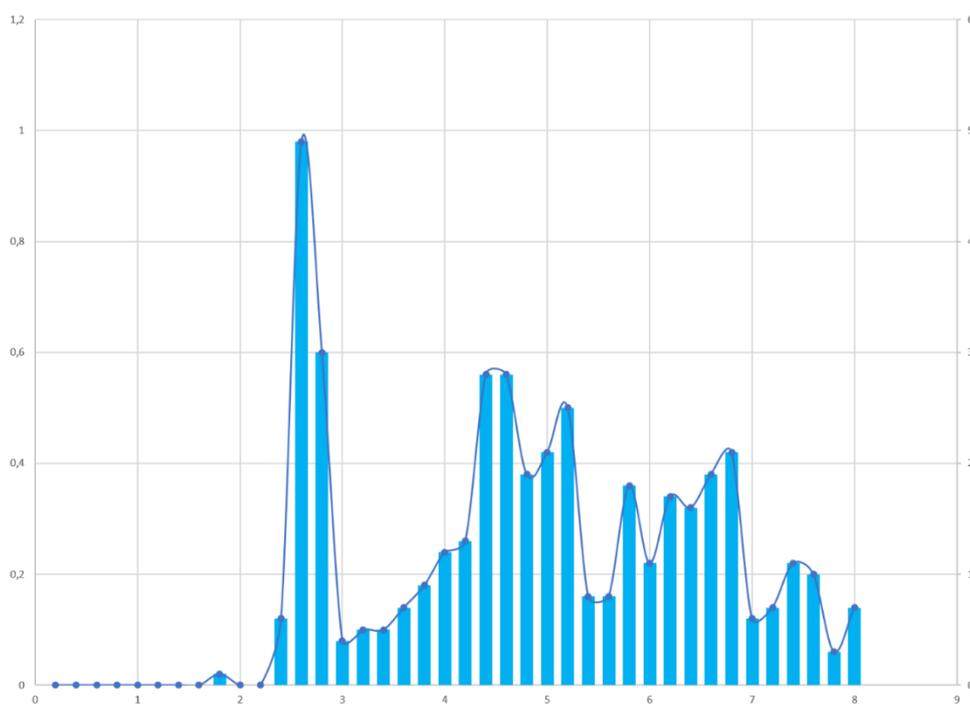
Figura 39 - Representação do sistema Ru<sub>30</sub> suportada em grafeno.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores de distâncias foram agrupados em histograma com todas as combinações possíveis entre os metais que são apresentados na Figura 40.

Figura 40 - Histograma com as distâncias da nanopartícula Ru<sub>30</sub> em suportada em grafeno.



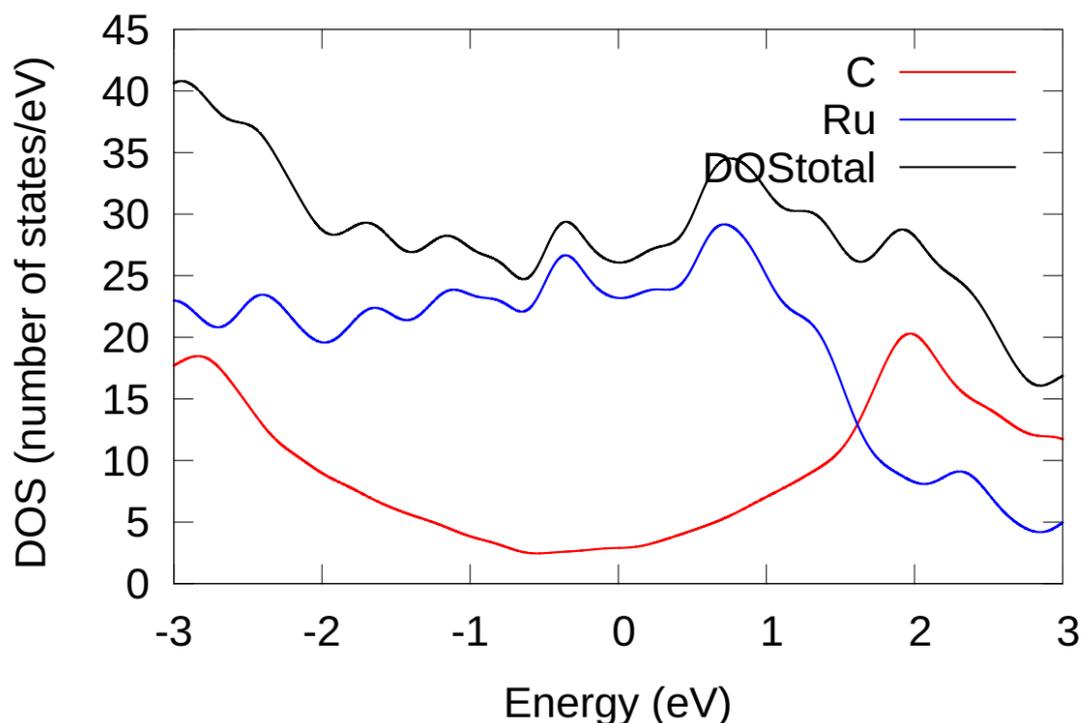
Fonte: Elaborada pelo autor

Podemos observar a distância média na Ru<sub>30</sub> em contato com o suporte de grafeno é predominante 2,60 Å (49 combinações) a 2,8 Å (30 combinações). Comparando os histogramas das figuras 40 e 30, rutênio sobre grafeno e platina sobre grafeno respectivamente, é evidente uma mudança na estrutura da conformação na mudança da espécie, as distâncias maiores mais pronunciadas depois do pico principal são 4,6 Å e 4,8 Å que são suaves e menores em relação a platina que apresenta um pico pronunciado na região de 5 Å.

Para nanopartículas com 14 átomos os histogramas são os mesmo para ambas as espécies independentemente do suporte estão em contato

Os estudos que envolvem a estrutura eletrônica do sistema são descritos através da Figura 41 demonstra o gráfico de densidade projetada de estados (PDOS) para o sistema de rutênio suportado em grafeno.

Figura 41 - Densidade de estados eletrônicos do Ru<sub>30</sub> suportado em grafeno.

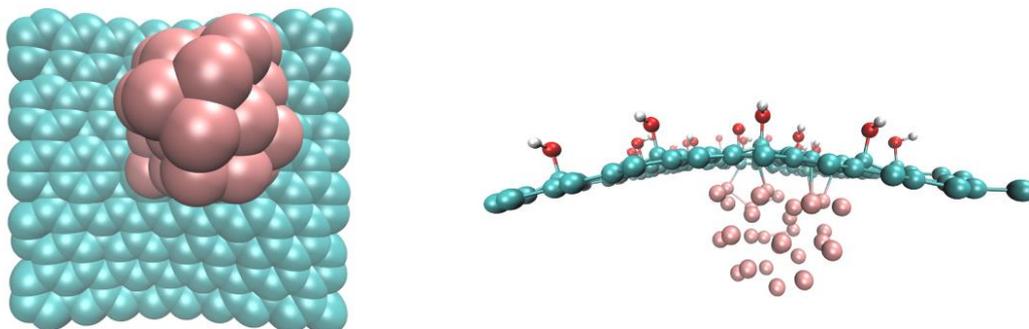


Fonte: Elaborada pelo autor.

A densidade de estados eletrônicos do sistema com Ru<sub>30</sub> suportado em grafeno, Figura 41, se comparado ao sistema com Ru<sub>14</sub> sobre o mesmo suporte, Figura 23, é possível notar uma mudança de padrão em relação a densidade projetada do rutênio entre os sistemas próximo ao nível de Fermi, fenômeno esse que não aconteceu em relação a platina frente ao número de átomos.

Para os cálculos em relação ao óxido de grafeno com suporte de Ru<sub>30</sub> seguimos o mesmo protocolo da secção anterior, foram realizados contato indiretamente e diretamente da nanopartícula em relação aos grupos hidroxilas. A otimização geométrica do sistema do sistema Ru<sub>30</sub> suportado em óxido de grafeno com contato indireto está representado na Figura 42.

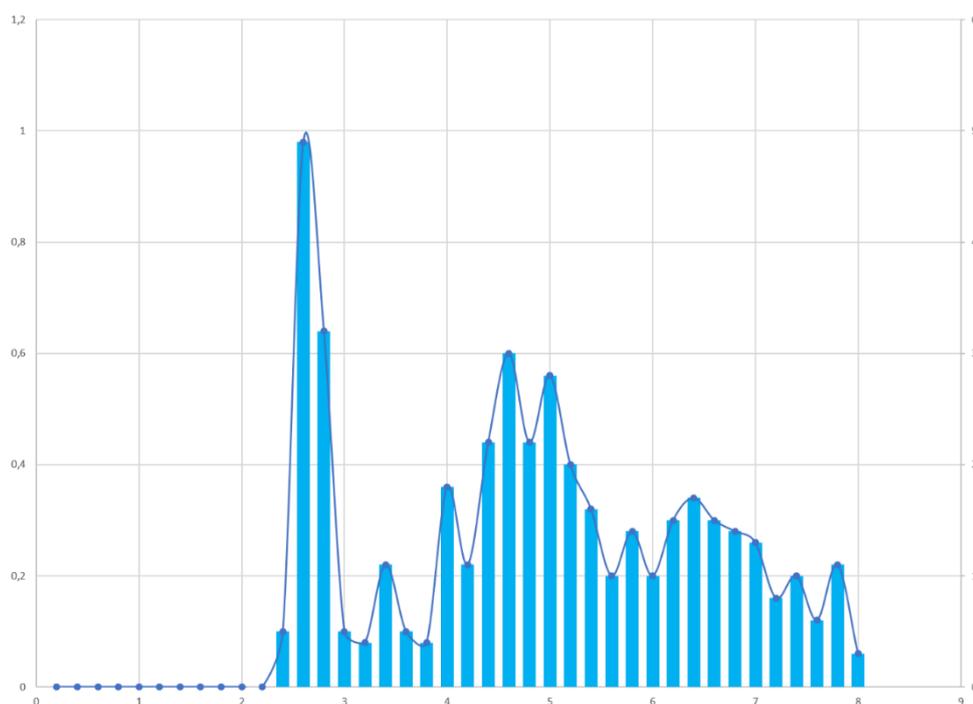
Figura 42 - Representação do sistema Ru<sub>30</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na face.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores de distâncias relativas aos metais do sistema apresentado foram reunidos em histograma com todas as combinações possíveis na Figura 43.

Figura 43 - Histograma com as distâncias da nanopartícula Ru<sub>30</sub> em suportada em grafeno.

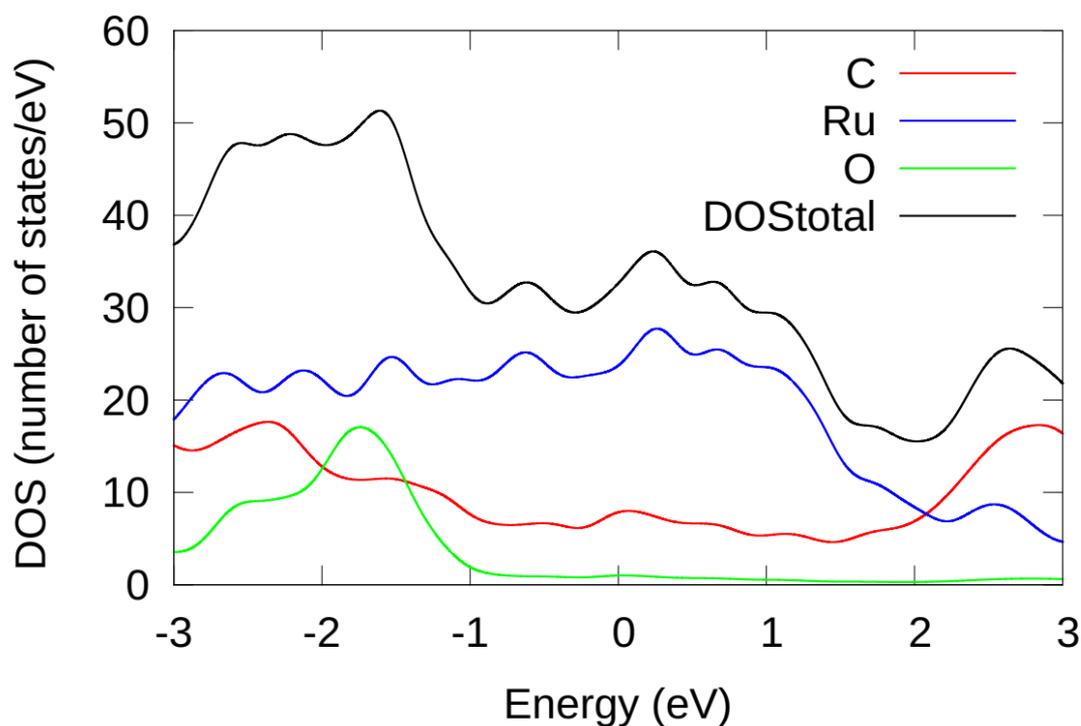


Fonte: Elaborada pelo autor.

Podemos observar a distância média no Ru<sub>30</sub> em contato com o suporte de óxido de grafeno é predominante 2,60 Å (49 combinações) a 2,8 Å (32 combinações), mantendo, portanto, números próximos ao sistema que tem o metal suportado sobre o grafeno, apresentado na Figura 40, nesta região. A distribuição num modo geral permanece com traços equivalentes com ao sistema que utilizada grafeno como apoio tendo leve flutuações em relação a algumas distâncias.

A DOS para essa conformação da nanopartícula é apresentado na Figura 44 e inclui densidade projetada de estados (PDOS) para o sistema de rutênio suportado em óxido de grafeno em contato de face.

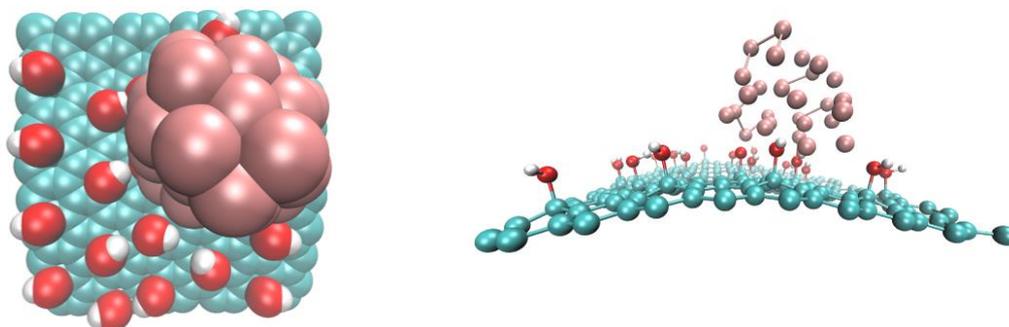
Figura 44 - Densidade de estados eletrônicos da Ru<sub>30</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na face.



Fonte: Elaborada pelo autor.

É notável que a característica da densidade projetada da rutênio oscila pouco quando analisamos as figuras 41 e 44, sistemas com 30 átomos suportados sobre óxido de grafeno e grafeno respectivamente, porém esta densidade projetada é translada como um todo no sentido negativo em cerca de 0.5 eV, aumentando a influência do metal no número de estados ocupados. A Figura 45 representa o sistema Ru<sub>30</sub> contra face com sua estrutura otimizado.

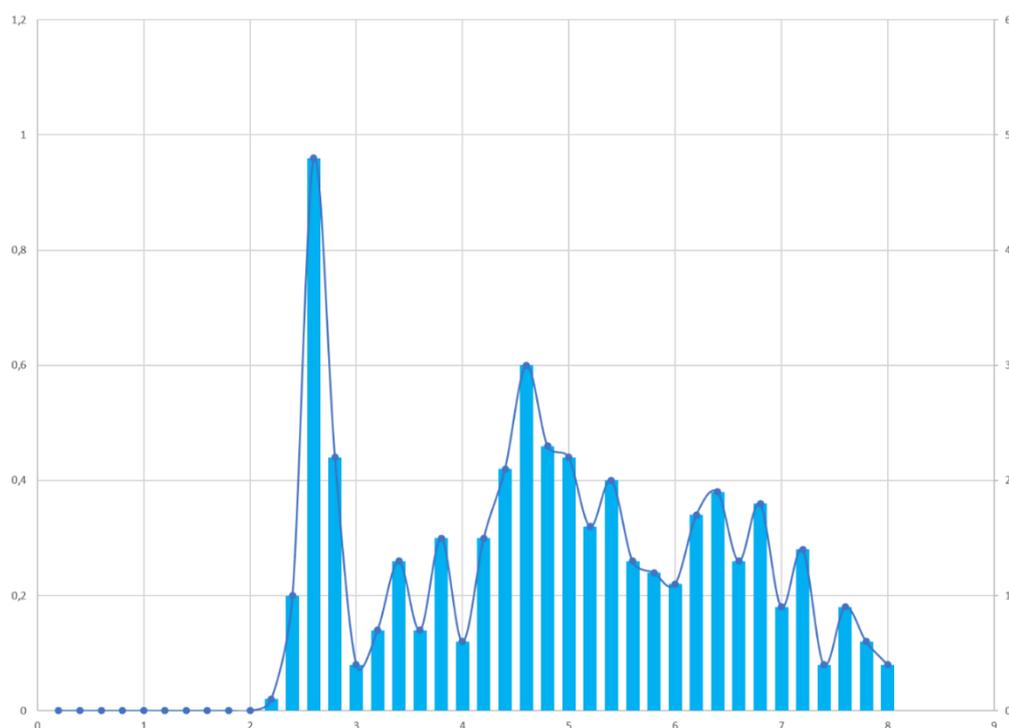
Figura 45 - Representação do sistema Ru<sub>30</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na contra face.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores de distâncias relativas de todas as combinações existentes na nanopartícula estão agrupados no histograma da Figura 46.

Figura 46 - Histograma com as distâncias da nanopartícula Ru<sub>30</sub> em suportada em óxido de grafeno em contato na contra face.



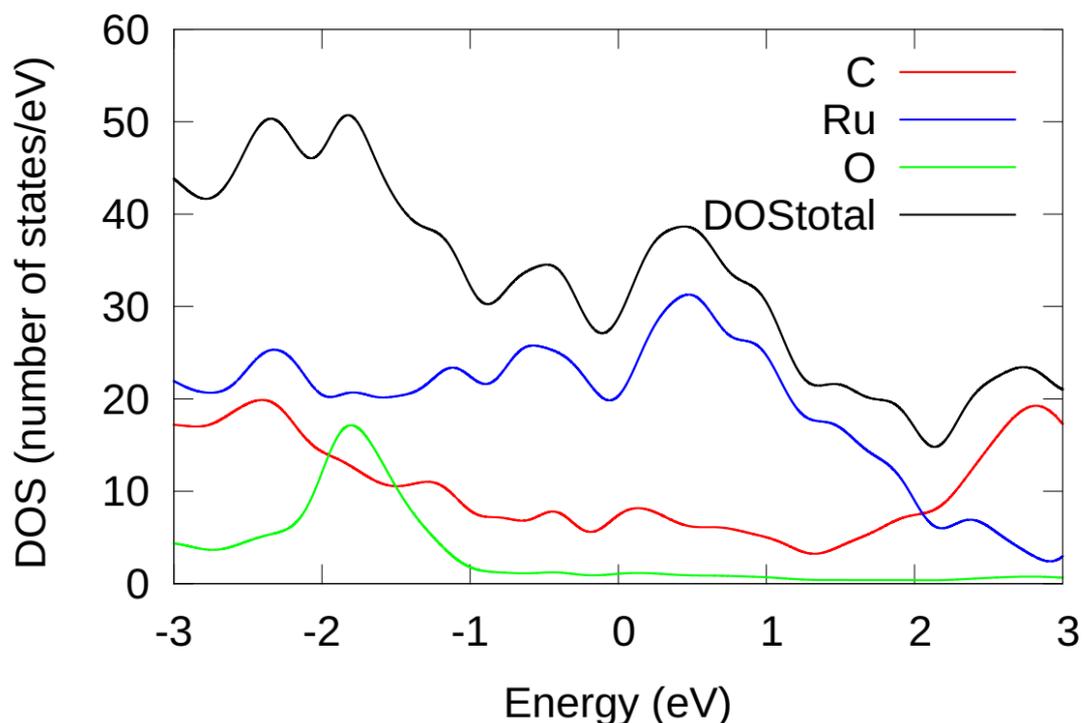
Fonte: Elaborada pelo autor.

O histograma da Figura 46 possui uma faixa de incidência menor de combinação entre 4 Å a 6 Å se comparado ao histograma da Figura 43 e ainda os comparando pode se observar uma maior número de casos na faixa de 6 Å a 7,2 Å para o sistema de contato na contra face. Essa mudança em relação as distâncias indicam uma mudança de conformação e verificando as estruturas no VMD pode se

perceber um crescimento desta nanopartícula num sentido vertical em relação ao plano, pode-se verificar esse comportamento na Figura 45 se comparada à Figura 42.

O gráfico de densidade projetada de estados (PDOS) para o sistema de óxido de grafeno com rutênio em contato com a contra face está plotado na Figura 47.

Figura 47 - Densidade de estados eletrônicos da Ru<sub>30</sub> suportada em óxido de grafeno em contato na contra face.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A DOS apresentada na Figura 47 apresenta uma região de vale pronunciada em torno de 0 eV, para efeito de comparação essa região de vale em relação a densidade projetado do rutênio foi deslocada e intensificada em relação as figuras 41 e 44. Esses indícios podem indicar um efeito do suporte em relação a geometria da nanopartícula de rutênio e uma possível sensibilidade na região do nível de Fermi.

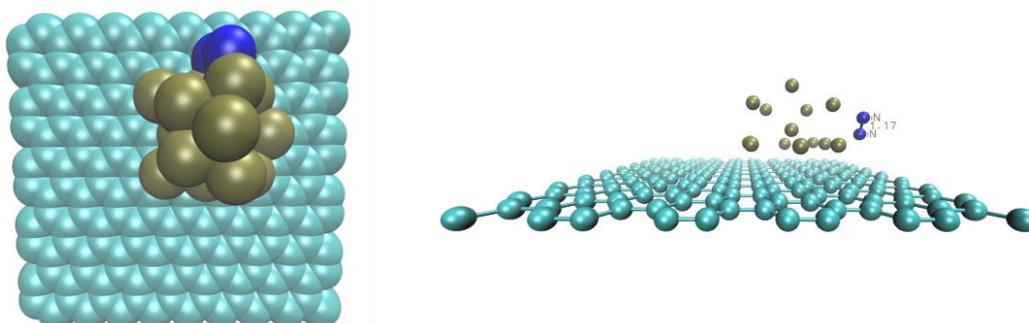
#### 4.5 Nanopartículas com 14 átomos e N<sub>2</sub>

Os estudos com a molécula de N<sub>2</sub> tem como protocolo manter as coordenadas fixas das estruturas previamente otimizadas do sistema com 14 átomos de metal sobre o suporte de grafeno, sistemas apresentas nas figuras 16 e 22, sistema com a Pt<sub>14</sub> suportada em grafeno e sistema coma a Ru<sub>14</sub> suportada em grafeno, respectivamente.

Em ambos os estudos a molécula iniciou a otimização na mesma coordenada podendo ser relaxada por todo o espaço da caixa.

O sistema com a nanopartícula de 14 átomos de platina suportada em grafeno interagindo com  $N_2$  está representado na Figura 48.

Figura 48 - Representação do sistema  $Pt_{14}$  suportada em grafeno e  $N_2$ .

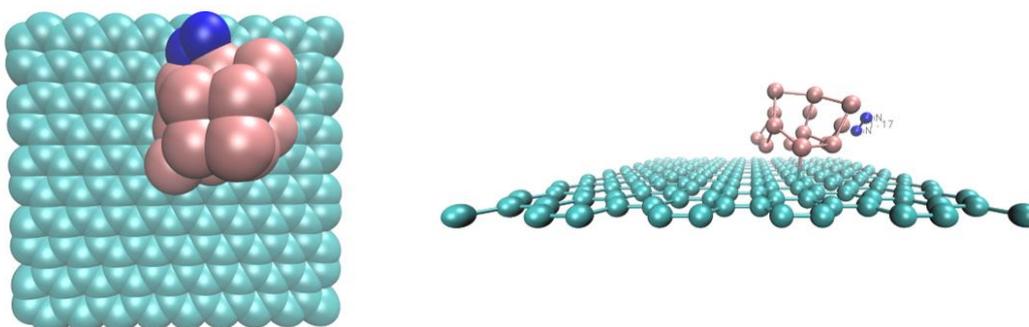


Fonte: Elaborada pelo autor.

O comprimento da ligação da molécula de  $N_2$  é cerca de 1,17 Å e possui distâncias em relação aos dois átomos mais próximos de platina de 2,11 Å e 2,22 Å.

A Figura 49 representa o sistema com a nanopartícula de 14 átomos de rutênio suportado em grafeno interagindo com  $N_2$ .

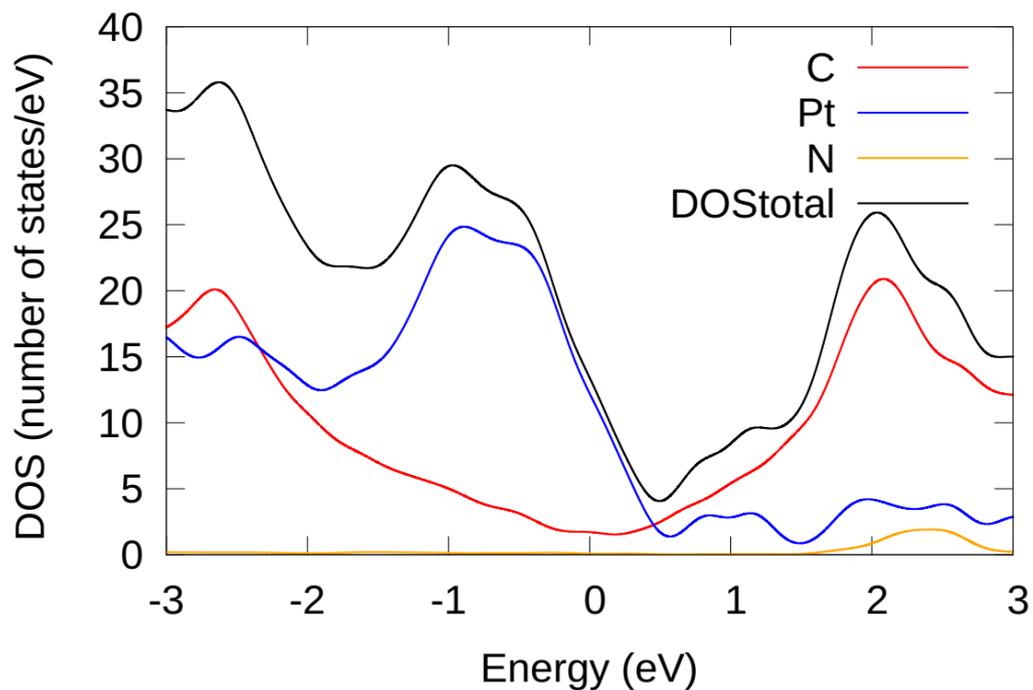
Figura 49 - Representação do sistema  $Ru_{14}$  suportada em grafeno e  $N_2$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

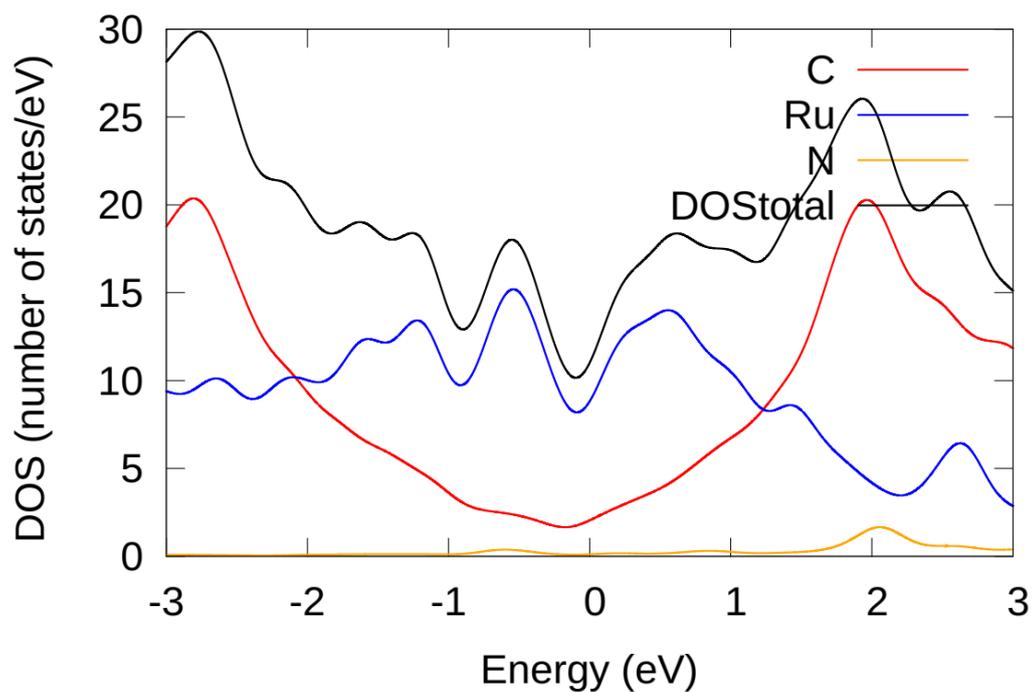
A molécula de  $N_2$  no sistema otimizado possui um comprimento de ligação 1,17 Å e têm distâncias em relação aos dois átomos mais próximos de rutênio de 2,17 Å e 2,21 Å.

O gráfico de densidade projetada de estados (PDOS) para o sistema com a nanopartícula de platina interagindo com  $N_2$  está plotado na Figura 50.

Figura 50 - Densidade de estados eletrônicos da Pt<sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo com N<sub>2</sub>.

Fonte: Elaborada pelo autor.

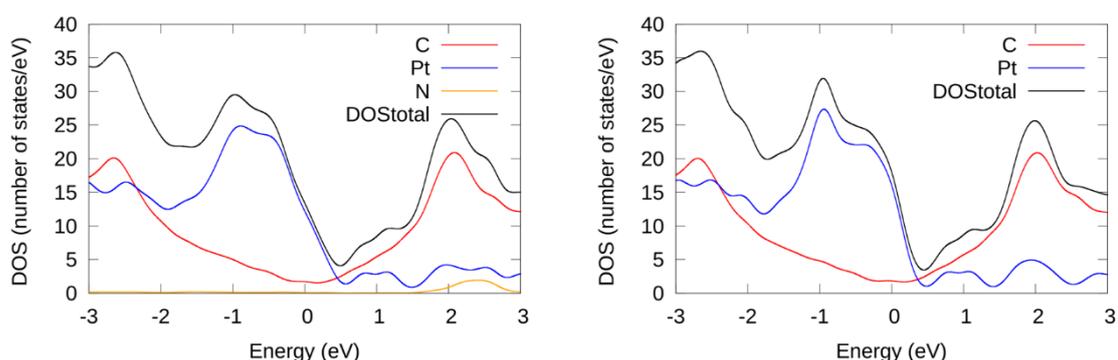
O gráfico de densidade projetada de estados (PDOS) para o sistema com a nanopartícula de rutênio interagindo com N<sub>2</sub> está plotado na Figura 51.

Figura 51 - Densidade de estados eletrônicos da Ru<sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo com N<sub>2</sub>

Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao observar as figuras 50 e 51 pode se inferir uma influência da espécie metálica na PDOS do nitrogênio. Para o sistema com rutênio se comparado com a platina ocorre um deslocamento do pico do nitrogênio na região desocupada em cerca de -0,5 eV. A Figura 52 representa os sistemas com platina sobre grafeno na presença e ausência da molécula de nitrogênio.

Figura 52 - Densidade de estados eletrônicos da Pt<sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo com N<sub>2</sub>, a esquerda, e densidade de estados eletrônicos da Pt<sub>14</sub> suportada em grafeno, a direita.

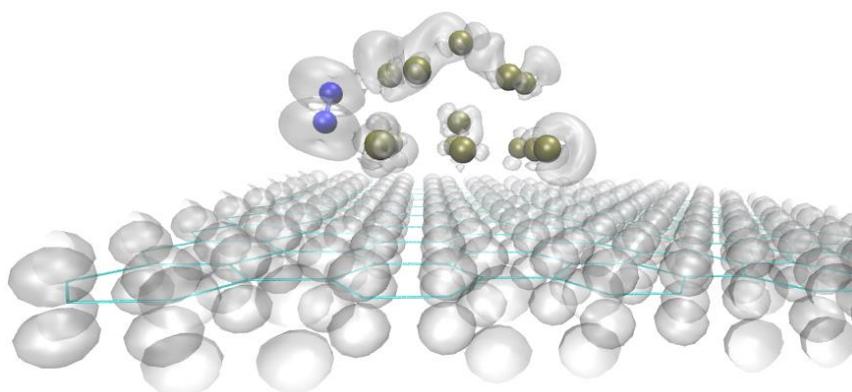


Fonte: Elaborada pelo autor.

A influência do N<sub>2</sub> na densidade projetada da platina é sentida na região de 2,5 eV, ocasionando um povoamento eletrônico nesta região e possivelmente possuindo estados em ressonância entre metal e molécula.

Para estudar o efeito da natureza eletrônica do metal em relação ao N<sub>2</sub> representamos a densidade local de estados (LDOS) para o sistema. A faixa observada está entre 2,2 eV a 2,6 eV representada nas Figuras 53.

Figura 53 - Densidade local de estados eletrônicos da Pt<sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo com N<sub>2</sub> na faixa de 2,2 eV a 2,6 eV.

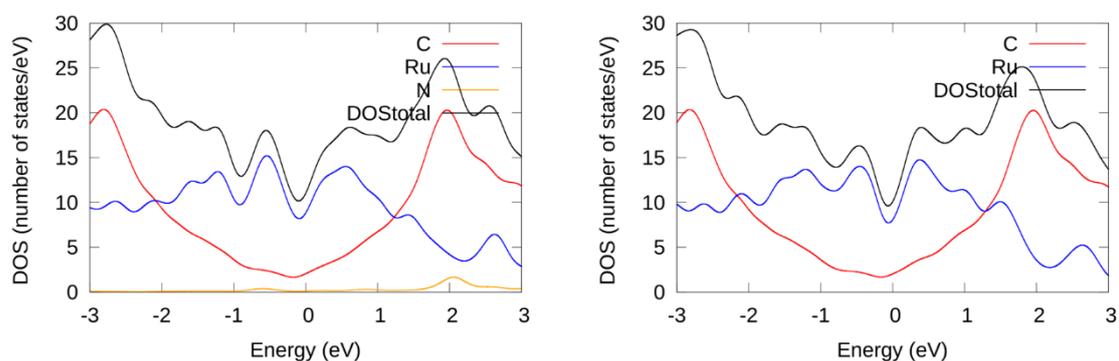


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na região descrita pela Figura 53 existe uma população elevada de estados desocupados provenientes do grafeno, podemos notar uma interação entre nanopartícula e molécula com misturas de estados.

A Figura 54 representa os sistemas com rutênio sobre grafeno na presença e ausência da molécula de nitrogênio.

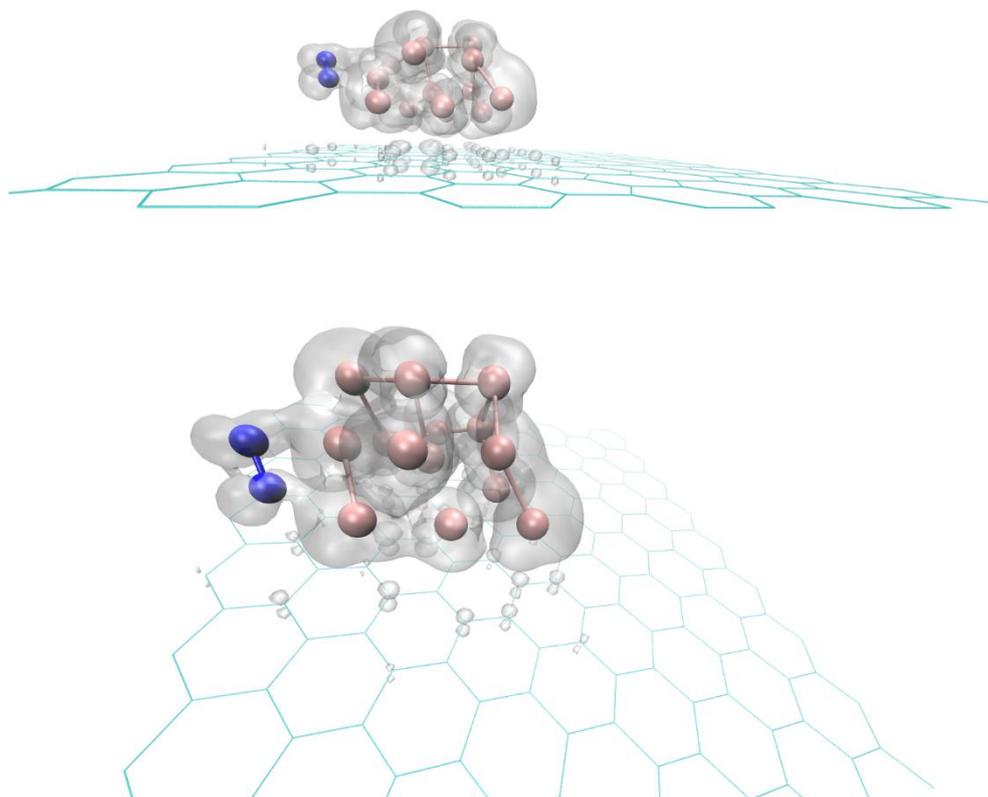
Figura 54 - Densidade de estados eletrônicos da  $Ru_{14}$  suportada em grafeno interagindo com  $N_2$ , a esquerda, e densidade de estados eletrônicos da  $Ru_{14}$  suportada em grafeno, a direita.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A influência do  $N_2$  na densidade projetada do rutênio é sentida próximo ao nível de Fermi quando analisamos os gráficos da Figura 54, para estudar este efeito a Figura 55 representada a LDOS para o sistema com a presença de  $N_2$  na faixa de -0,7 eV a - 0,3 eV.

Figura 55 - Densidade local de estados eletrônicos da Ru<sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo com N<sub>2</sub> para estados ocupados na faixa de -0,7 eV a -0,3 eV.

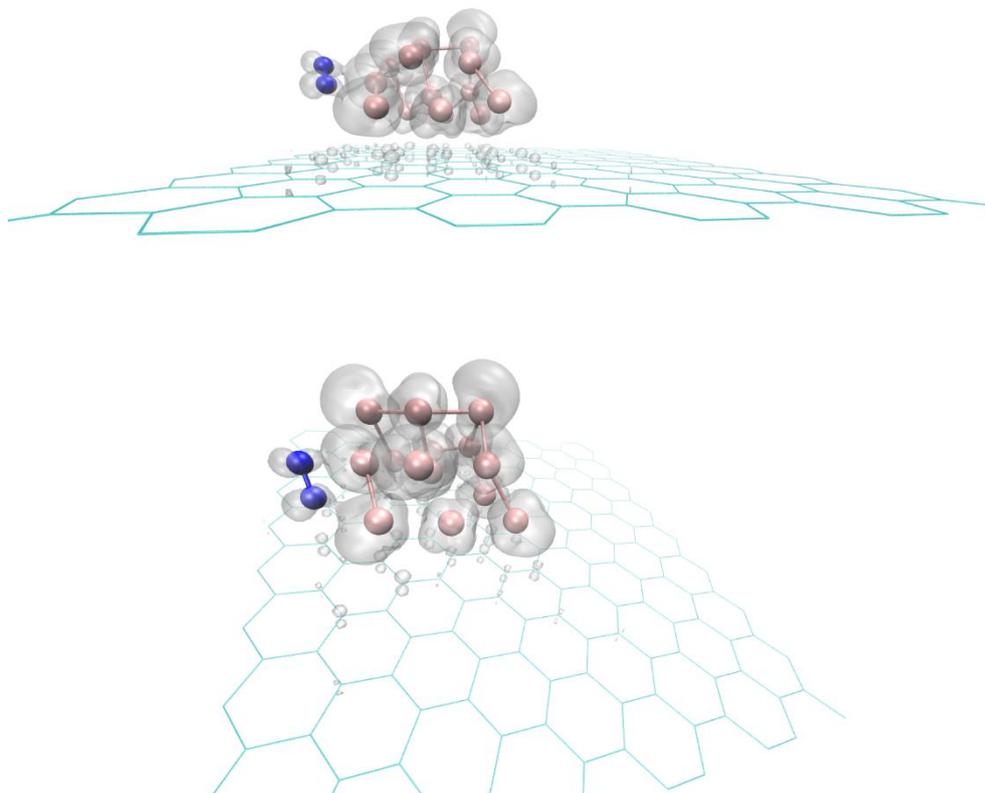


Fonte: Elaborada pelo autor.

A densidade local de estados para a faixa apresentada infere contribuições de carbonos específicos e que estão numa região de apoio a nanopartícula, o restante dos carbonos que compõe a folha não contribuem para este estado. A visão superior do sistema possibilita supor estados de ressonância entre molécula e metal.

A faixa para o estudo de estados desocupados apresentada na Figura 56 está entre de 0 eV a 0,4 eV.

Figura 56 - Densidade local de estados eletrônicos da Ru<sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo com N<sub>2</sub> para estados desocupados na faixa de 0 eV a 0,4 eV.



Fonte: Elaborada pelo autor.

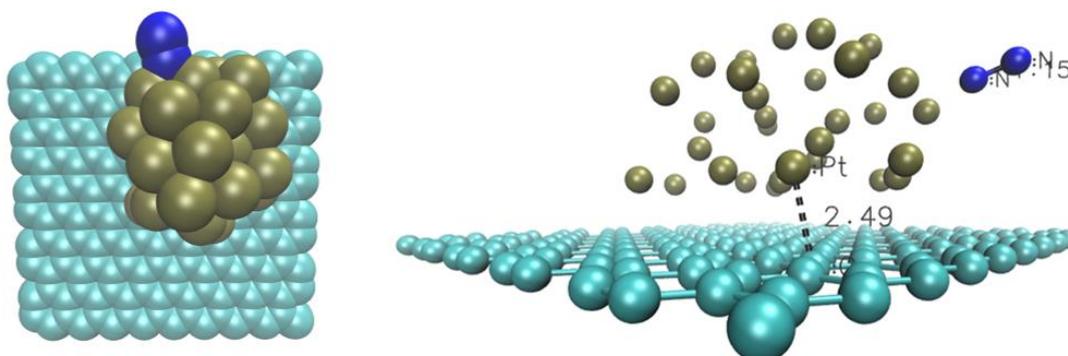
Por meio das análises de LDOS pode se sugerir que o sistema composto por nanopartícula de espécie rutênio sobre grafeno tem uma interação seletiva em relação aos carbonos que suportam o metal de maneira direta e uma provável interação entre molécula e metal que desloca os estados desocupado do nitrogênio se comparada a platina.

#### 4.6 Nanopartículas com 30 átomos e N<sub>2</sub>

Os estudos com a molécula de N<sub>2</sub> para 30 átomo metálicos sobre grafeno segue o protocolo da seção anterior. Para as geometrias que compõe a nanopartículas desses estudos utilizamos as coordenadas dos sistemas representados nas figuras 30 e 39, nanopartícula de platina e rutênio, respectivamente. A molécula em ambos os estudos teve as mesmas coordenadas iniciais de entrada.

O sistema com a nanopartícula de 30 átomos de platina suportada em grafeno interagindo com  $N_2$  está representado na Figura 57.

Figura 57 - Representação do sistema  $Pt_{30}$  suportada em grafeno e  $N_2$ .

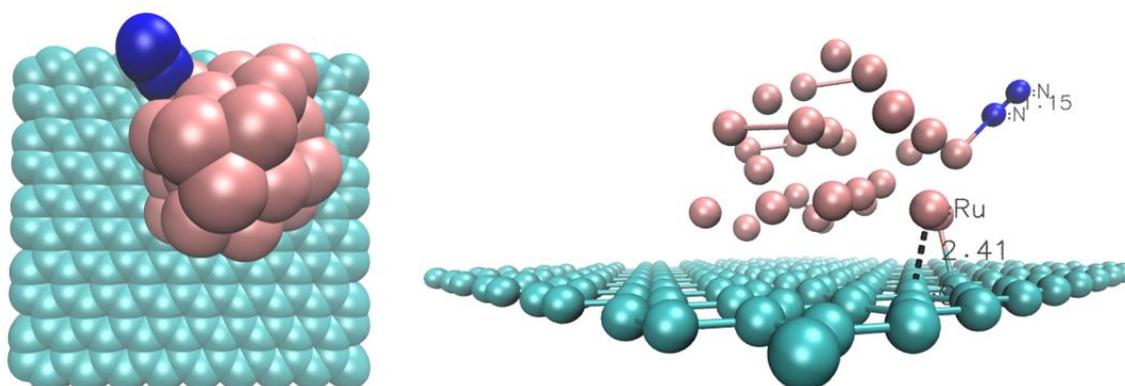


Fonte: Elaborada pelo autor.

A geometria da molécula de  $N_2$  possui um comprimento de ligação 1,15 Å e com aproximadamente 2,16 Å de distância em relação ao átomo mais próximos de platina.

A figura 58 representa o sistema com a nanopartícula de 30 átomos de rutênio suportado em grafeno interagindo com  $N_2$ .

Figura 58 - Representação do sistema  $Ru_{30}$  suportada em grafeno e  $N_2$ .

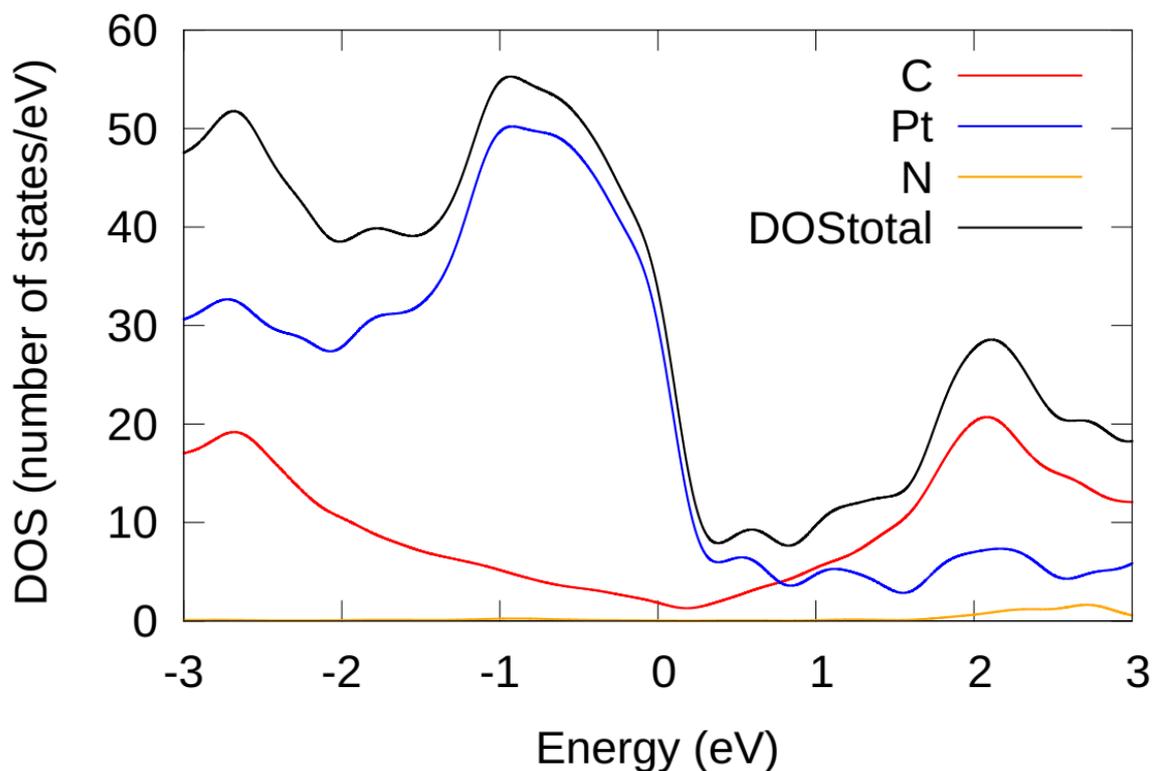


Fonte: Elaborada pelo autor.

A estrutura otimizada apresenta a molécula de  $N_2$  com um comprimento de ligação de 1,15 Å e com cerca 1,91 Å de distância em relação ao átomo mais próximos de rutênio.

O gráfico de densidade projetada de estados (PDOS) para o sistema com a nanopartícula de platina interagindo com  $N_2$  está representado na Figura 59.

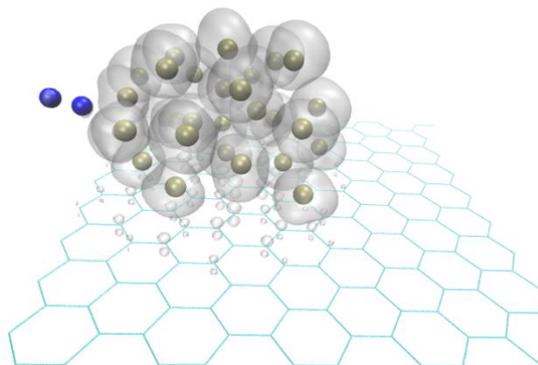
Figura 59 - Densidade de estados eletrônicos da  $Pt_{30}$  suportada em grafeno interagindo com  $N_2$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para analisar os estados próximos a região do nível de Fermi plotamos a densidade local de estados (LDOS) para o sistema da Figura 57 para uma faixa -0,4 eV a 0 eV. Esses dados estão representados na Figura 60.

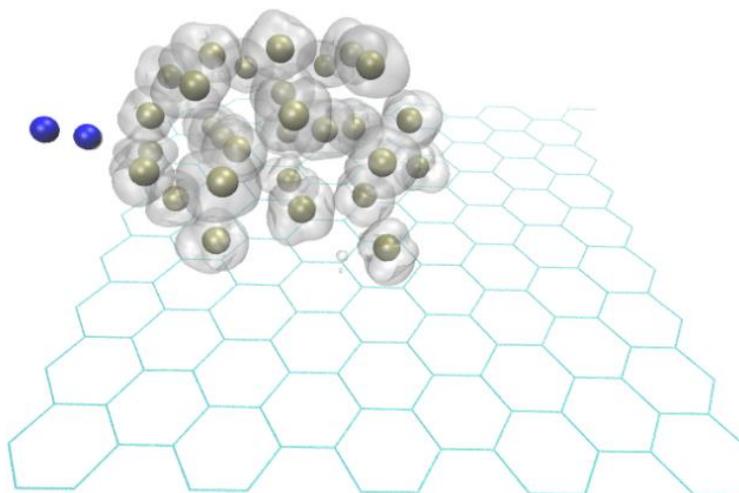
Figura 60 - Densidade local de estados eletrônicos da  $Pt_{30}$  suportada em grafeno interagindo com  $N_2$  para estados ocupados na faixa -0,4 eV - 0 eV.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os estados desocupados elucidados por meio da LDOS na Figura 61 estão compreendidos na faixa de 0 eV a 0,4 eV.

Figura 61 - Densidade local de estados eletrônicos da Pt<sub>30</sub> suportada em grafeno interagindo com N<sub>2</sub> para estados desocupados na faixa de 0 eV a 0,4 eV.

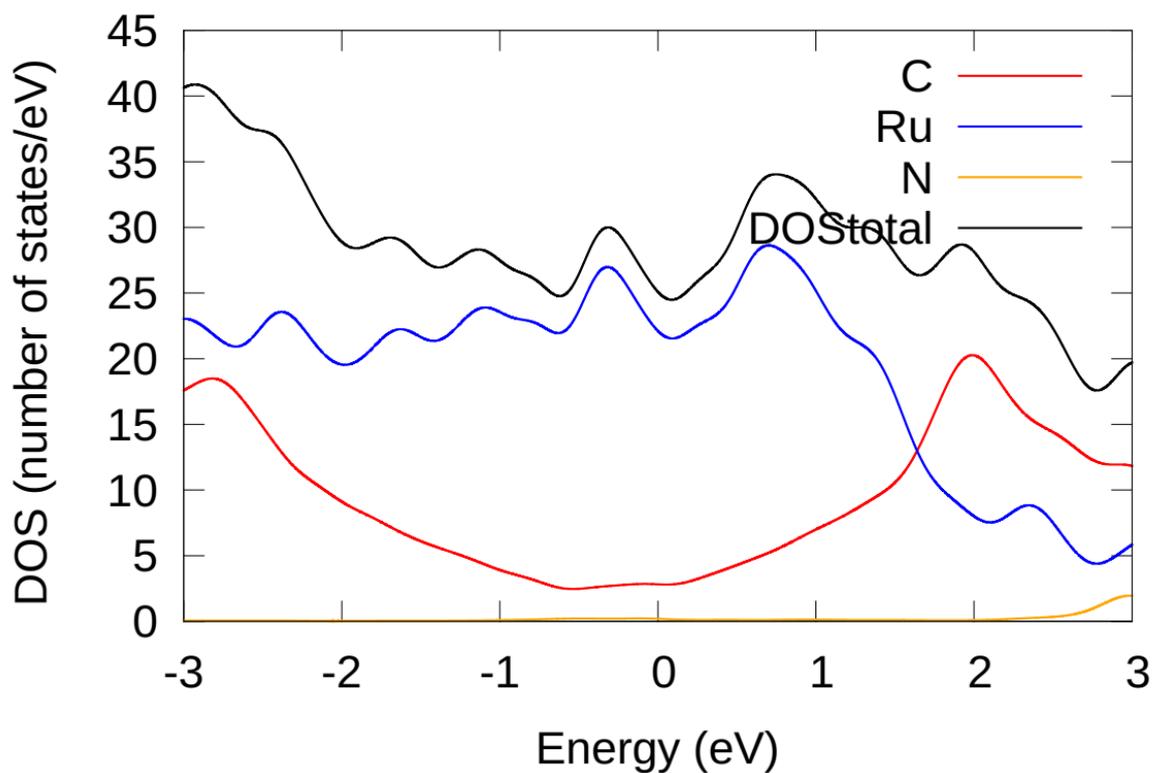


Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando as figuras 60 e 61 é notável a não participação do nitrogênio em a relação contribuição com os estados próximos ao nível de Fermi, portanto coerente com a PDOS apresentada na figura 59.

O gráfico de densidade projetada de estados (PDOS) para o sistema com a nanopartícula de rutênio interagindo com N<sub>2</sub> está representado na Figura 62.

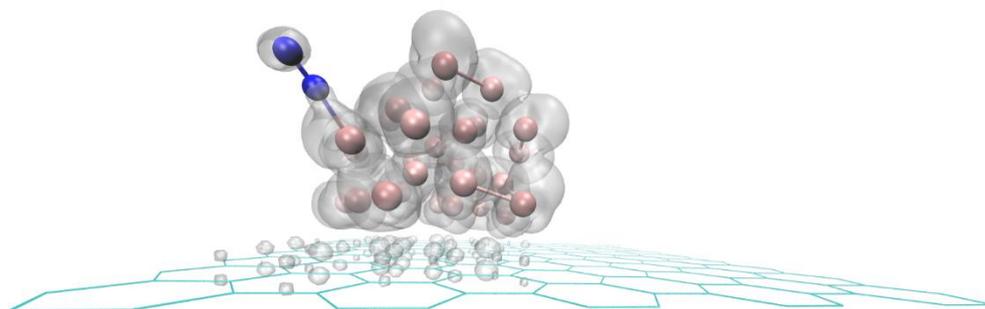
Figura 62 - Densidade de estados eletrônicos da Ru<sub>30</sub> suportada em grafeno interagindo com N<sub>2</sub>.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para analisar os estados próximos a região do nível de Fermi e a relação com o N<sub>2</sub> representamos a densidade local de estados (LDOS) para o sistema da Figura 58 para uma faixa -0,4 eV a 0 eV. Esses dados estão representados na Figura 63.

Figura 63 - Densidade local de estados eletrônicos da Ru<sub>30</sub> suportada em grafeno interagindo com N<sub>2</sub> para estados ocupados na faixa -0,4 eV a 0 eV.

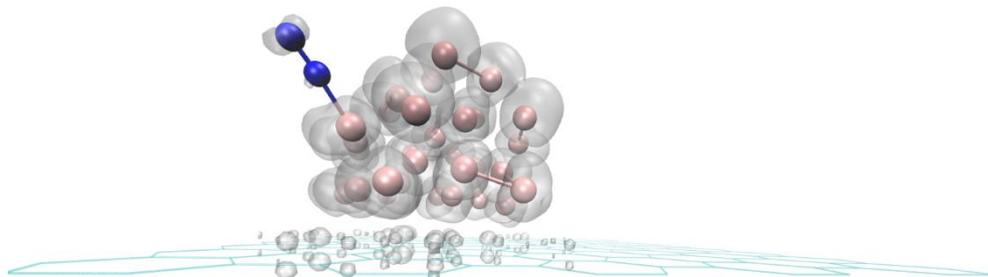


Fonte: Elaborada pelo autor.

A maior contribuição para esses estados ocupados são átomos metálicos e carbono como esperado na Figura 60, porém existe estados do nitrogênio que interagem com o rutênio que não são evidenciados na PDOS.

Os estados desocupados elucidados por meio da LDOS na Figura 64 estão compreendidos na faixa de 0 eV a 0,4 eV.

Figura 64 - Densidade local de estados eletrônicos da Ru<sub>30</sub> suportada em grafeno interagindo com N<sub>2</sub> para estados desocupados na faixa de 0 eV a 0,4 eV.



Fonte: Elaborada pelo autor.

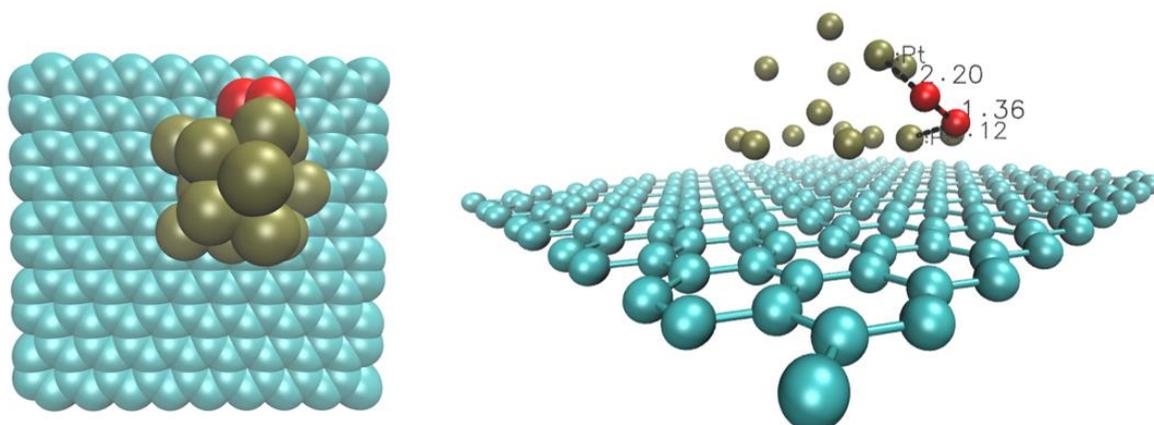
A densidade local relativa ao nitrogênio permanece visível quando verificada em relação aos estados desocupados, no entanto a mistura com estados do rutênio diminui.

#### 4.7 Nanopartículas com 14 átomos e O<sub>2</sub>

Os estudos com a molécula de O<sub>2</sub> tem como protocolo manter as coordenadas fixas das estruturas previamente otimizadas dos sistemas com 14 átomos de metal sobre o suporte de grafeno, Pt<sub>14</sub> e Ru<sub>14</sub>, utilizando o mesmo padrão realizado para molécula de N<sub>2</sub> na seção anterior. As otimizações de geometria em ambos os estudos a molécula O<sub>2</sub> de iniciou com as mesmas coordenadas e manteve sua multiplicidade tripleto.

O sistema com a nanopartícula de 14 átomos de platina suportada em grafeno interagindo com O<sub>2</sub> está representado na Figura 65.

Figura 65 - Representação do sistema Pt<sub>14</sub> suportada em grafeno e O<sub>2</sub>

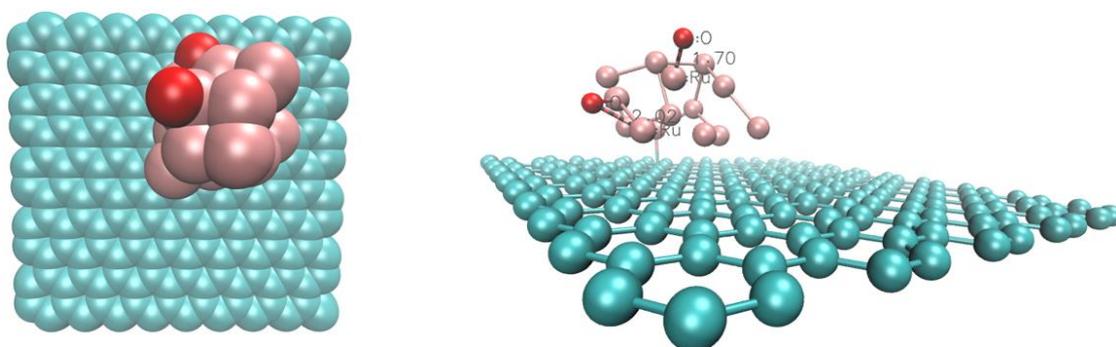


Fonte: Elaborada pelo autor.

A estrutura otimizada apresenta a molécula de O<sub>2</sub> com um comprimento de ligação com 1,36 Å possui distâncias em relação aos dois átomos mais próximos de platina de 2,12 Å e 2,20 Å.

O sistema com a nanopartícula de 14 átomos de rutênio suportada em grafeno interagindo com O<sub>2</sub> está representado na Figura 66.

Figura 66 - Densidade de estados eletrônicos da Ru<sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo O<sub>2</sub>

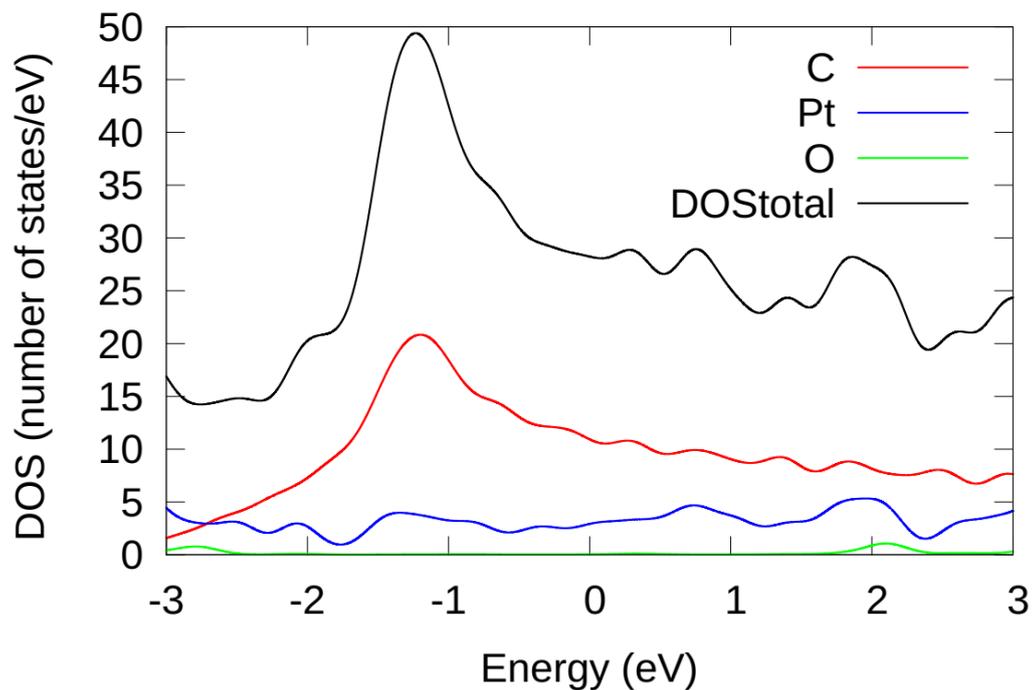


Fonte: Elaborada pelo autor.

A estrutura otimizada apresenta a molécula de O<sub>2</sub> com sua ligação rompida e interagindo com os átomos da nanopartícula, as mais três interações próximas possuem distâncias de 1,70 Å, 1,85 Å e 2,02 Å.

O gráfico de densidade projetada de estados (PDOS) para o sistema com a nanopartícula de platina interagindo com O<sub>2</sub> está representado na Figura 67.

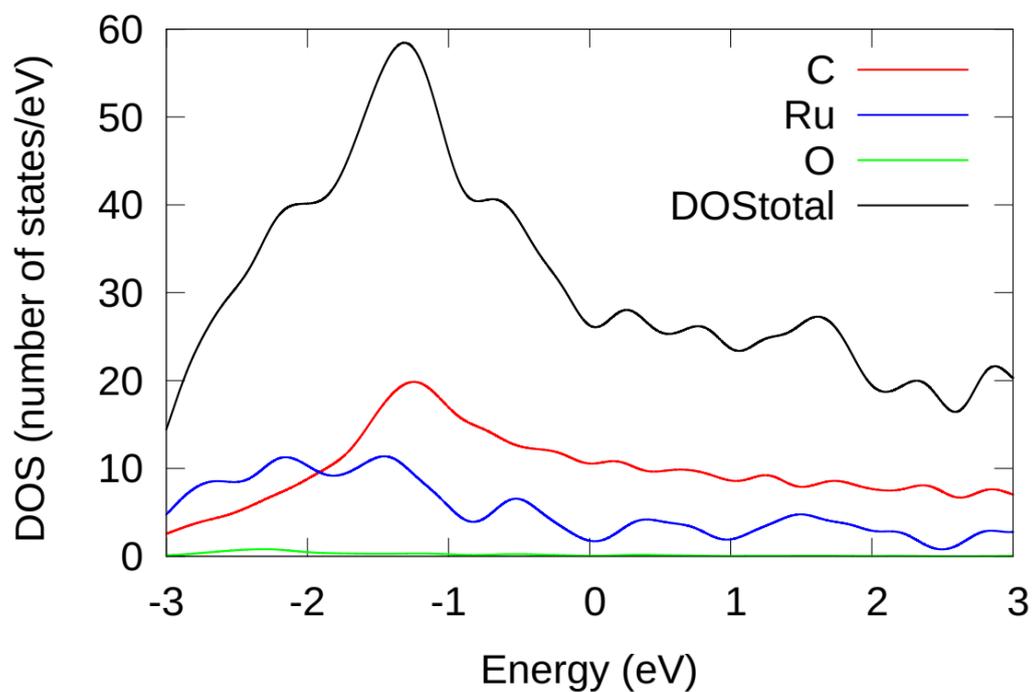
Figura 67 - Densidade de estados eletrônicos da Pt<sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo O<sub>2</sub>



Fonte: Elaborada pelo autor.

O gráfico de densidade projetada de estados (PDOS) para o sistema com a nanopartícula de rutênio interagindo com O<sub>2</sub> está representado na Figura 68.

Figura 68 - Densidade de estados eletrônicos da Ru<sub>14</sub> suportada em grafeno interagindo com O<sub>2</sub>



Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando as figuras 65 e 66 é perceptível um contato lateral da molécula de  $O_2$  com as nanopartículas. A interação com a platina maleabiliza a ligação e a interação com o rutênio causa o rompimento. A DOS de ambos sistemas tem uma mudança radical se comparada aos sistemas apresentados, a presença do oxigênio desloca as densidades projetadas em cerca de 2 eV para o sentido dos estados ocupados.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresenta um avanço no estudo das propriedades eletrônicas do grafeno e óxido de grafeno, mostrando que o contato com diferentes suportes altera a densidade eletrônica dos metais que compõe a nanopartícula apoiada. A mudança da estrutura eletrônica é sensível a mudança conformacional das nanopartículas e ao contato direto e indireto em relação aos grupos hidroxilas do óxido de grafeno. O óxido de grafeno quando suporta diretamente as nanopartículas, contato de contra face, mostrou uma tendência de alterar intensamente as estrutura dos aglomerados metálicos, aumentando efeito de espalhamento para platina e crescimento vertical para o rutênio, em contra proposta o contato de face que possui interação indireta com as hidroxilas não causa tão fortemente esses efeitos. As nanopartículas com 14 átomos possuem uma maior sensibilidade a mudança do suporte se comparada as nanopartículas com 30 átomos. As nanopartículas de platina respondem de maneiras diferentes ao mesmo suporte, quando apoiadas sobre o óxido de grafeno as estruturas com 14 átomos tendem a aumentar os estados ocupados e a estrutura com 30 átomos sofrem o efeito inverso. As nanopartículas de rutênio apresentam possuir uma maior sensibilidade as mudanças de suporte se comparada a platina, ocorrendo translações das densidades projetadas com a alteração do suporte. Os estudos com a molécula de nitrogênio em suportes de grafeno indicam uma influência do tamanho da nanopartícula na labilização da ligação N-N, os cluster com 14 átomos interagem de maneira lateral com a molécula mantendo contato com os dois átomos e expandem o tamanho da ligação em aproximadamente 7,5% e os cluster com 30 átomos interagem de maneira vertical com a molécula e mantem contato com um único nitrogênio expandindo a ligação em aproximadamente 5,5 %. O nitrogênio em contato com rutênio possui estados próximos ao nível de Fermi, ocupados e desocupados,

com um baixo gap. A molécula de oxigênio interage lateralmente com os clusters de 14 átomos e mais intensamente com o rutênio. Portanto, pode-se dizer que os suportes de grafeno e óxido de grafeno possuem potencialidades para prosseguir com os estudos de arquitetura eletrônica explorando o tamanho de nanopartículas e tipos de contatos com as moléculas de  $N_2$  e  $O_2$ .

## REFERÊNCIAS

- 1 ALCÁCER, L. **Introducao a Quimica Quantica Computacional**. [s.l: s.n.]. v. 1
- 2 JENSEN, F. Introduction to Computational Chemistry Computational Chemistry. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 132, n. 7, p. 629, 19 jul. 2017.
- 3 DMITRIEV, I. S. Scientific discovery in statu nascendi: The case of Dmitrii Mendeleev's Periodic Law. **Historical Studies in the Physical and Biological Sciences**, v. 34, n. 2, p. 233–275, mar. 2004.
- 4 WERTIME, T. A. The Discovery of the Element Carbon. **Osiris**, v. 11, p. 211–220, jan. 1954.
- 5 VEDHANARAYANAN, B. et al. Hybrid materials of 1D and 2D carbon allotropes and synthetic  $\pi$ -systems. **NPG Asia Materials**, v. 10, n. 4, p. 107–126, 2018.
- 6 TERRONES, M. et al. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. **Nano Today**, v. 5, n. 4, p. 351–372, 2010.
- 7 WALLACE, P. R. The Band Theory of Graphite. **Physical Review**, v. 71, n. 9, p. 622–634, 1 maio 1947.
- 8 MERMIN, N. D. Crystalline Order in Two Dimensions. **Physical Review**, v. 176, n. 1, p. 250–254, 5 dez. 1968.
- 9 MERMIN, N. D.; WAGNER, H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models. **Physical Review Letters**, v. 17, n. 22, p. 1133–1136, 1966.
- 10 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- 11 ROYAL, T. H. E. et al. Nobel Prize ® and the Nobel Prize ® medal design mark are registrated trademarks of the Nobel Foundation Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010 G R A P H E N E compiled by the Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences. v. 50005, n. October, p. 0–10, 2010.
- 12 SAWAI, H.; ORGEL, L. E. International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology Gold Book Version 2.3.3. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**, v. 97, n. 12, p. 3532–3, 1975.
- 13 YUAN, W. et al. The edge- and basal-plane-specific electrochemistry of a

single-layer graphene sheet. **Scientific Reports**, v. 3, n. Cvd, p. 1–7, 2013.

14 ABERGEL, D. S. L. et al. Properties of graphene: A theoretical perspective.

**Advances in Physics**, v. 59, n. 4, p. 261–482, 2010.

15 SUVARNAPHAET, P.; PECHPRASARN, S. Graphene-based materials for biosensors: A review. **Sensors (Switzerland)**, v. 17, n. 10, 2017.

16 NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature**, v. 438, n. 7065, p. 197–200, 2005.

17 ZHANG, Y. et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. **Nature**, v. 438, n. 7065, p. 201–204, 2005.

18 DAVIES, T. J. et al. Nanotrench Arrays Reveal Insight into Graphite Electrochemistry. **Angewandte Chemie**, v. 117, n. 32, p. 5251–5256, 2005.

19 PUMERA, M. et al. Graphene for electrochemical sensing and biosensing. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 9, p. 954–965, 2010.

20 BOLOTIN, K. I. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **Solid State Communications**, v. 146, n. 9–10, p. 351–355, 2008.

21 TANG, L. et al. Preparation, structure, and electrochemical properties of reduced graphene sheet films. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 17, p. 2782–2789, 2009.

22 CHEN, J. et al. The Origin of Improved Electrical Double-Layer Capacitance by Inclusion of Topological Defects and Dopants in Graphene for Supercapacitors. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 44, p. 13822–13827, 2016.

23 SHEEHY, D. E.; SCHMALIAN, J. Optical transparency of graphene as determined by the fine-structure constant. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 80, n. 19, p. 2–5, 2009.

24 BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008.

25 LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.

26 GEIM, A. K. Graphene: Status and prospects. **Science**, v. 324, n. 5934, p. 1530–1534, 2009.

27 WANG, Y. et al. Graphene and graphene oxide: Biofunctionalization and applications in biotechnology. **Trends in Biotechnology**, v. 29, n. 5, p. 205–212, 2011.

28 KUMAR, K. S. et al. Recent Advances in Two-Dimensional Nanomaterials

for Supercapacitor Electrode Applications. **ACS Energy Letters**, v. 3, n. 2, p. 482–495, 2018.

29 CHANG, C. W.; LIAO, Y. C. Accelerated Sedimentation Velocity Assessment for Nanowires Stabilized in a Non-Newtonian Fluid. **Langmuir**, v. 32, n. 51, p. 13620–13626, 2016.

30 ZHANG, L. L. et al. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 29, p. 5983–5992, 2010.

31 WU, J. et al. Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 26, 2008.

32 HECHT, D. S. et al. Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures. **Advanced Materials**, v. 23, n. 13, p. 1482–1513, 2011.

33 RAO, C. N. R. et al. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 48, n. 42, p. 7752–7777, 2009.

34 SHEN, J. et al. Graphene quantum dots: Emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices. **Chemical Communications**, v. 48, n. 31, p. 3686–3699, 2012.

35 SCHEDIN, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 9, p. 652–655, 2007.

36 NOVOSELOV, K. S.; CASTRO NETO, A. H. Two-dimensional crystals-based heterostructures: Materials with tailored properties. **Physica Scripta**, v. 014006, n. T146, 2012.

37 LI, G. et al. Molecular dynamics simulation study of the structural evolution in the Cu-Ni coalescence induced by Ni heterocluster. **Advanced Materials Research**, v. 299–300, n. 3, p. 395–398, 2011.

38 BIANCO, A. et al. Carbon science perspective in 2020: Current research and future challenges. **Carbon**, v. 161, p. 373–391, 2020.

39 THOMAS, J. .; THOMAS, W. . **Principles and Practices of Heterogeneous catalysis**. [s.l: s.n.].

40 DICKS, A. L. The role of carbon in fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 128–141, 2006.

41 SEVJIDSUREN, G. et al. Effect of different support morphologies and Pt particle sizes in electrocatalysts for fuel cell applications. **Journal of Nanomaterials**, v. 2010, 2010.

42 HALL, S. C. et al. Influence of metal-support interaction in Pt/C on CO and methanol oxidation reactions. **Solid State Ionics**, v. 175, n. 1–4, p. 809–813, 2004.

43 WU, J.; YANG, H. Platinum-based oxygen reduction electrocatalysts. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1848–1857, 2013.

44 GASTEIGER, H. A. et al. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, n. 1-2 SPEC. ISS., p. 9–35, 2005.

45 WAGNER, F. T. et al. Electrochemistry and the future of the automobile. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 14, p. 2204–2219, 2010.

46 STAMENKOVIC, V. R. et al. Improved oxygen reduction activity on Pt<sub>3</sub>Ni(111) via increased surface site availability. **Science**, v. 315, n. 5811, p. 493–497, 2007.

47 STAMENKOVIC, V. et al. Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure. **Angewandte Chemie**, v. 118, n. 18, p. 2963–2967, 2006.

48 PENG, Z.; YANG, H. Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. **Nano Today**, v. 4, n. 2, p. 143–164, 2009.

49 MEIER, J. C. et al. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 5, n. 1, p. 44–67, 2014.

50 VERGA, L. G. et al. Effect of graphene support on large Pt nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 48, p. 32713–32722, 2016.

51 XIAO, L.; WANG, L. Structures of platinum clusters: Planar or spherical. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 41, p. 8605–8614, 2004.

52 BORN, M.; JORDAN, P. Zur Quantenmechanik. **Zeitschrift für Physik**, v. 34, n. 1, p. 858–888, 1925.

53 BORN, M. et al. Zur Quantenmechanik. II. **Zeitschrift für Physik**, v. 35, n. 8–9, p. 557–615, 1926.

54 SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. **Annalen der Physik**, v. 385, n. 13, p. 437–490, 1926.

55 SCHRÖDINGER, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. **Physical Review**, v. 28, n. 6, p. 1049–1070, 1 dez. 1926.

56 JORDAN, P. Über eine neue Begründung der Quantenmechanik. **Zeitschrift für Physik**, v. 40, n. 11–12, p. 809–838, 1927.

57 JORDAN, P. Über eine neue Begründung der Quantenmechanik. II. **Zeitschrift für Physik**, v. 44, n. 1–2, p. 1–25, 1927.

58 DIRAC, P. A. M. The physical interpretation of the quantum dynamics. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 113, n. 765, p. 621–641, 1927.

59 DE BROGLIE, L. Waves and Quanta. **Nature**, v. 112, n. 2815, p. 540–540, out. 1923.

60 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.

61 HARTREE, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I Theory and Methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, n. 1, p. 89–110, 1928.

62 HARTREE, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field Part I Theory and Methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, n. 1, p. 89–110, 1928.

63 PAULI, W. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. **Zeitschrift für Physik**, v. 31, n. 1, p. 765–783, 1925.

64 SLATER, J. C. The theory of complex spectra. **Physical Review**, v. 34, n. 10, p. 1293–1322, 1929.

65 SLATER, J. C. Molecular energy levels and valence bonds. **Physical Review**, v. 38, n. 6, p. 1109–1144, 1931.

66 SZABO, A; OSTLUND, S. **Introduction to Advanced Electronic Structure**. [s.l: s.n.].

67 SLATER, J. C. Note on hartree's method [5]. **Physical Review**, v. 35, n. 2, p. 210–211, 1930.

68 BOYS, S. F.; A, P. R. S. L. Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 200, n. 1063, p. 542–554, 1950.

69 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.

70 FERMI, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger

Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. **Zeitschrift für Physik**, v. 48, n. 1–2, p. 73–79, 1928.

71 DIRAC, P. A. M. On the theory of quantum mechanics. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 112, n. 762, p. 661–677, out. 1926.

72 FERMI, E. Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases. **Zeitschrift für Physik**, v. 36, n. 11–12, p. 902–912, 1926.

73 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 9 nov. 1964.

74 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 15 nov. 1965.

75 PERDEW, J. P. et al. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 28 out. 1996.

76 DIRAC, P. A. M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 26, n. 3, p. 376–385, 24 jul. 1930.

77 GELL-MANN, M.; BRUECKNER, K. A. Correlation Energy of an Electron Gas at High Density. **Physical Review**, v. 106, n. 2, p. 364–368, 15 abr. 1957.

78 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566–569, 1980.

79 VOSKO, S. H. et al. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.

80 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Erratum: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [Phys. Rev. B 45, 13244 (1992)]. **Physical Review B**, v. 98, n. 7, p. 079904, 14 ago. 2018.

81 SCHWERTFEGGER, P. The pseudopotential approximation in electronic structure theory. **ChemPhysChem**, v. 12, n. 17, p. 3143–3155, 2011.

82 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, v. 43, n. 3, p. 1993–2006, 1991.

83 HAMANN, D. R. et al. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 43, n. 20, p. 1494–1497, 1979.

84 KERKER, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 13, n. 9, 1980.