UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Nicolas Ferreira Martins

Performance da adsorção de CO no grafenileno inorgânico à base de SiC dopado com Fe, Co e Mn

Bauru

2024

Nicolas Ferreira Martins

Performance da adsorção de CO no grafenileno inorgânico à base de SiC dopado com Fe, Co e Mn

Defesa de dissertação para obtenção do título de Mestre junto à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Modelagem e Simulação de Materiais, sob orientação do Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano.

Bauru

2024

M386p

Martins, Nicolas Ferreira
Performance da adsorção de CO no grafenileno inorgânico à base de SiC dopado com Fe, Co e Mn / Nicolas Ferreira Martins. -- Bauru, 2024
117 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências, Bauru
Orientador: Julio Ricardo Sambrano

1. Materiais 2D. 2. SiC. 3. Dopagem. 4. Sensor. 5. DFT. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru

Faculdade de Ciências

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE NICOLAS FERREIRA MARTINS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 18 dias do mês de julho do ano de 2024, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-Graduação da Faculdade de Ciências - Unesp/Bauru, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de NICOLAS FERREIRA MARTINS, intitulada **Performance da adsorção de CO no grafenileno inorgânico à base de SiC dopado com Fe, Co e Mn**. A Comissão Examinadora foi constituida pelos seguintes membros: Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Prof. Dr. MAURICIO ANGEL VEGA TEIJIDO (Participação Presencial) do(a) Facultad de Química / Universidad de la República , Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO (Participação Presencial) do(a) Departamento de Ciências e Tecnologia / Instituto de Ciências e Engenharia - Unesp/Câmpus de Itapeva. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço o suporte que tenho recebido cotidianamente por ter meu pai, Aluisio Martins, em minha vida. Mesmo sem ter terminado a educação básica, ele sempre me motivou a seguir nos estudos e transformar minha vida a partir dele. Além disso, mantenho meu pai como um grande aliado, amigo, companheiro, em conversas de vida, política, futebol, histórias, um laço íntimo de contato com minha cidade de origem (Duque de Caxias, Rio de Janeiro). Tudo que sou hoje é totalmente em decorrência de gozar dos privilégios de ter um pai como Aluisio.

Agradeço também à minha mãe, Deize Mercia, por todo o incentivo durante esses anos e curiosidades acerca do que eu faço, sempre sendo um porto seguro. À minha irmã, Nicole, pelas poucas conversas que temos quando conseguimos nos reunir em família. Ao resto da minha família também me sinto agradecido, por sempre terem sidos entes que colaboraram na minha formação como cidadão, com ética e valores.

De forma evidente, agradeço à minha namorada Victória Helloiza, a qual se estabelece como um grande suporte em todas as áreas da minha vida, sempre estando ao meu lado nas minhas vitórias e derrotas, suportando a árdua tarefa de ser companheira de um pós-graduando. Seu amor me conquista todos os dias e me incentiva a seguir em frente. Agradeço também aos grandes amigos realizados na graduação, como Luan, Lucas e João.

Estou no Laboratório de Simulação Molecular (LSM) da UNESP Bauru desde 2019, possuindo eterna gratidão ao Professor Julio, meu orientador até o presente momento da escrita desta dissertação. Julio que oportunizou a minha entrada em uma área que sempre tive curiosidade e vontade de mergulhar, a simulação molecular de materiais, e por isso sou extremamente grato por todas as conversas, conselhos e puxadas na orelha.

Com a entrada no LSM, pude conhecer e estabelecer contatos com imensos colegas/pesquisadores, os quais participaram ou ainda participam da minha formação como pesquisador. Cito Guilherme, que me introduziu à pesquisa em materiais porosos 2D, e sempre se mostrou atencioso na minha etapa como IC, a Naiara, minha co-orientadora na IC que me ajudou bastante nos meses iniciais quando ainda trabalha com nanotubos, José e Sérgio, ambos que nos últimos anos foram os principais colegas de laboratório, onde compartilhamos viagens a congressos, discussões de futebol e, claro, relatos sobre a pesquisa e o ser pesquisador, experiências que agradeço bastante. Também cito o Professor Ary, presente em diversas discussões a respeito das análises de QTAIMC.

Durante a minha estadia em Torino para o estágio de pesquisa, agradeço novamente a Naiara, que me recepcionou de uma forma tão bela junto ao seu companheiro Jean. Realmente me senti privilegiado por ter contato com vocês, somando ainda a presença de Eduardo, formando o trio de brasileiros em uma sala do Departamento de Química da Universidade de Torino. Além disso, sou muito grato a Professora Silvia, minha supervisora de estágio que de forma muito carinhosa me recebeu no grupo, realizando sempre conversas formais e informais, reuniões de pesquisa, sempre estando solicita às minhas dúvidas como aluno estrangeiro. Agradeço aos outros colegas do grupo, como Chiara, Simone, Fabrizio e Giacomo.

Por fim, agradeço a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), sob o processo 2022/00349-2, a qual possibilitou que este projeto fosse concluído e forneceu um verdadeiro "amparo" para que eu pudesse apenas me concentrar na ciência, além de ter proporcionado o meu estágio de pesquisa via BEPE (processo 2022/14576-0), na Itália. Além disso, a FAPESP facilitou a pesquisa envolvendo o nosso grupo em outros processos (2020/01144-0, 2022/03959-6 e 2022/16509-9), propiciando a divulgação de resultados muito importantes à nível de artigos, capítulos de livros e apresentações em congressos. Agradeço também o auxílio em pesquisa associado ao processo 2013/07296-2, acerca do amparo em pesquisa ao centro de desenvolvimento de materiais funcionais (CDMF), este vinculado ao presente projeto de mestrado financiado pela FAPESP. Ainda em relação ao suporte ao grupo LSM, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) sob o processo 307213/2021-8.

RESUMO

Desde a descoberta do grafeno em 2004, o universo dos materiais bidimensionais (2D) tem se ampliado e se estabelecido como uma alternativa no que tange aplicações em novas tecnologias. Neste sentido, o uso de simulações computacionais tem auxiliado experimentalistas e pode fornecer novos dados a respeito de um material ou até mesmo prever novas estruturas 2D. Na busca de novos materiais 2D, estruturas porosas do tipo grafenileno (GP) possuem grande destaque devido sua arquitetura formada por rede de anéis dodecagonais, hexagonais e quadrados. Recentemente, o análogo do GP à base de carbeto de silício (IGP-SiC), foi proposto teoricamente, onde se demostrou sua potencialidade como suporte anódico em baterias de sódio e no armazenamento de hidrogênio, entretanto outras possíveis aplicações associadas a este novo material ainda não foram exploradas. Atentando-se a tal questão, o presente trabalho busca explorar de forma inédita a dopagem com metais de transição (MT = Fe, Co e Mn) no IGP-SiC por meio de simulações baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT), avaliando as propriedades estruturais, eletrônicas e de densidade eletrônica da dopagem na rede. Além disso, a dopagem do IGP-SiC com Fe, Mn e Co é investigada relacionada com a adsorção de CO, avaliando sua possível aplicação sensora. Neste sentido, cálculos de energia de adsorção, tempos de recuperação, transferência de carga, função trabalho e análise da densidade de estados foram realizados a fim de compreender a possível performance das folhas de MT-IGP-SiC como sensores. A abordagem com múltipla adsorção de CO também foi proposta, de modo a investigar a influência do sítio ativo de MT quando há a introdução de *n* unidades de CO. Simulações de dinâmica molecular *ab-initio* (AIMD) também foram realizadas para demostrar a estabilidade térmica dos sistemas propostos à temperatura ambiente (300K). Deste modo, esta dissertação busca auxiliar novos estudos a respeito da classe de estruturas porosas do tipo grafenileno, e fornecendo dados a respeito da promissora multifuncionalidade do IGP-SiC dopado com Fe, Mn e Co.

ABSTRACT

Since the discovery of graphene in 2004, the universe of two-dimensional (2D) materials has expanded and established as an alternative for applications in new technologies. In this sense, the use of computational simulations has helped experimentalists and can provide new data about a material or even predict new 2D structures. In the search for novel 2D materials, porous structures such as graphenylene (GP) stand out due to their architecture formed by a lattice with dodecagonal, hexagonal, and square rings. Recently, the silicon carbide-based GP analog (IGP-SiC) was theoretically proposed, where its potential as an anode support in sodium batteries and hydrogen storage was demonstrated; however, other possible applications associated with this new material still have not been explored. Considering that, the present work seeks to explore in an unprecedented way doping with transition metals (MT = Fe, Co and Mn) in IGP-SiC through simulations based on density functional theory (DFT), evaluating the structural, electronic and electron density properties induced by doping the lattice. Furthermore, the doping of IGP-SiC with Fe, Mn and Co is investigated in reference to CO adsorption, analyzing its possible sensor application. Thus, adsorption energy, recovery times, charge transfer, work function and density of states analyses were carried out to understand the suitable performance of MT-IGP-SiC sheets as sensors. The approach with multiple CO adsorption was also proposed to investigate the influence of the MT active site when *n* units of CO are introduced. Ab-initio molecular dynamics (AIMD) simulations were also carried out to demonstrate the thermal stability of the systems proposed here at room temperature (300K). In this way, this dissertation aims to assist new studies regarding the class of graphenylene-like porous structures and provide data regarding the promising multifunctionality of IGP-SiC doped with Fe, Mn and Co.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diferentes morfologias da família dos bifenilenos.

Figura 2. Processo de obtenção da folha de grafenileno (GP) a partir do grafeno poroso (PG).

Figura 3. Síntese do grafenileno a partir do processo de interpolimerização.

Figura 4. Processo de saturação de H_2 no IGP-SiC decorado com átomos de Li e Na.

Figura 5. Métodos de química quântica.

Figura 6. Funções oferecidas pelo programa CRYSTAL17.

Figura 7. Estrutura *honeycomb* do grafeno e seus respectivos vetores da rede.

Figura 8. Caso unidimensional da 1ª Zona de Brillouin (BZ).

Figura 9. Formação das bandas em sólidos (orbitais *s*).

Figura 10. Esquematização do comportamento das bandas em sólidos condutores, semicondutores e isolantes.

Figura 11. Semicondutores de *band gap* direto e indireto.

Figura 12. Representação da ocupação da densidade eletrônica nas regiões da BV e BC em um (a) semicondutor e (b) metal.

Figura 13. Organização do presente estudo.

Figura 14. Pontos de alta simetria na 1ª BZ para o IGP-SiC.

Figura 15. Disposição da célula unitária e supercélula (2x2) do IGP-SiC.

Figura 16. Estrutura do IGP-SiC com seus respectivos comprimentos de ligação

Figura 17. Simulações de dinâmica molecular *ab-initio* (AIMD) para o IGP-SiC em 500K utilizando os programas (a,b) CRYSTAL23 e (c,d) CP2K.

Figura 18. a) Estrutura de bandas e b) densidade de estados projetada do IGP-SiC.

Figura 19. Energia de dopagem para as folhas de IGP-SiC dopadas com MT (Fe, Mn e Co) a partir da substituição de 1 átomo de Si ou C.

Figura 20. Visualização do topo e lateral das folhas de a) Fe-, b) Mn- e c) Co-IGP-SiC.

Figura 21. Evolução da energia potencial em relação ao tempo de simulação AIMD, em 300K, para as folhas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC.

Figura 22. Grau de ligação (GL) *vs* razão *V/G* das ligações L1, L2 e L3 das folhas de IGP-SiC e Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC.

Figura 23. Mapas de potencial eletrostático (nível de isosuperfície = 0,05 $Å^{-3}$) para o a) IGP-SiC e b) Fe-, c) Mn- e d) Co-IGP-SiC.

Figura 24. Estruturas de bandas spin polarizadas das folhas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC, onde E_F denota a energia de Fermi.

Figura 25. Densidade de estados projetada (PDOS) para as folhas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC.

Figura 26. Potencial eletrostático planar (V(z) = ± ∞) da folha de a) IGP-SiC e b) Fe-, c) Mn- e d) Co-IGP-SiC.

Figura 27. Esquematização do processo de adsorção de CO com diferentes orientações e arranjos nos sítios disponíveis do IGP-SiC.

Figura 28. Densidade de estados projetada para a adsorção de CO no IGP-SiC.

Figura 29. a) Energia potencial, b) variação da temperatura e *snapshots* no c) início e d) final da dinâmica para a adsorção de CO no IGP-SiC, em 300K.

Figura 30. Visualização do topo e lateral da adsorção de CO nas folhas de a) Fe-, b) Mn- e c) Co-IGP-SiC.

Figura 31. Densidade de estados (DOS) para a adsorção de CO nas folhas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC.

Figura 32. Potencial eletrostático planar (V(z) = ± ∞) da adsorção de CO nas folhas de a) IGP-SiC e b) Fe-, c) Mn- e d) Co-IGP-SiC.

Figura 33: Sensitividade de CO nas folhas de IGP-SiC e Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC em função de diferentes temperaturas (300, 400 e 500K).

Figura 34. a) Configuração final da simulação AIMD para a adsorção de CO no Fe-IGP-SiC e b) perfis da energia potencial e temperatura durante a dinâmica.

Figura 35. a) Configuração final da simulação AIMD para a adsorção de CO no Mn-IGP-SiC e b) perfis da energia potencial e temperatura durante a dinâmica.

Figura 36. a) Configuração final da simulação AIMD para a adsorção de CO no Co-IGP-SiC e b) perfis da energia potencial e temperatura durante a dinâmica.

Figura 37. Processo de saturação com *n* = a) 1, b) 2, c) 4 e d) 10 moléculas de CO no IGP-SiC.

Figura 38. Processo de saturação com *n* = a) 1, b) 2, c) 4 e d) 10 moléculas de CO no Fe-IGP-SiC.

Figura 39. Processo de saturação com *n* = a) 1, b) 2, c) 4 e d) 10 moléculas de CO no Mn-IGP-SiC.

Figura 40. Processo de saturação com *n* = a) 1, b) 2, c) 4 e d) 10 moléculas de CO no Co-IGP-SiC.

Figura 41. Energias de adsorção (E_{ads}) da saturação de CO (n = 1, 2, 4, 6, 8 e 10 moléculas) para as folhas de a) IGP-SiC, b) Fe-, c) Mn- e d) Co-IGP-SiC.

Figura 42. Transferência de carga (ΔQ) das moléculas das moléculas de CO adsorvidas nas folhas de IGP-SiC e Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC.

Figura 43. Variação da função trabalho (ΔWF) da saturação de CO (n = 1, 2, 4, 6, 8 e 10 moléculas) para as folhas de a) IGP-SiC, b) Fe-, c) Mn- e d) Co-IGP-SiC.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comprimentos de ligação (L1, L2 e L3), altura do *buckling* (Δ) e energia de coesão (E_c).

Tabela 2. Cargas de Bader (Q), em u.a., momento magnético (M), em μ_b, e energia de *band gap* (E_{gap}), em eV para as folhas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC.

Tabela 3. *Buckling* (Δ), menor distância interatômica em relação ao metal (D), energia de adsorção (E_{ads}), transferência de carga (ΔQ) e energia de *band gap* (E_{gap}) para a adsorção de CO nas folhas de IGP-SiC e Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC.

Tabela 4. Tempos de recuperação (τ) da adsorção de CO nas folhas de IGP-SiC e Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC sob a luz visível e UV, nas temperaturas de 300, 400 e 500K.

Tabela 5. Parâmetros topológicos ($\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$, $|V|/G$ e $H/\rho(r)$) via abordagem QTAIMC da adsorção de CO nas folhas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC.

Tabela 6: Tempos de recuperação (τ) da adsorção de n = 10 moléculas de CO nas folhas de IGP-SiC e Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC sob a irradiação no visível e UV, nas temperaturas de 300, 400 e 500K.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D: Estrutura em duas dimensões, bidimensional

AIMD: *Ab-initio molecular dynamics* (Simulações de dinâmica molecular *ab-initio*)

B1WC: Funcional híbrido que mistura a parte de troca WC com 16% de HF e correlação PWGGA

B2-PLYP: Funcional duplo-híbrido

B3LYP: Funcional híbrido que combina os três parâmetros de troca de Becke com o funcional de correlação LYP

B88: Correção de Becke para energia de troca

BeO: Óxido de berílio

BC: Banda de condução

BCP: *Bond critical points* (Pontos críticos de ligação)

BFGS: Algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

BN: Nitreto de boro

BOMD: *Born-Oppenheimer Molecular dynamics* (Dinâmica molecular de Born-Oppenheimer)

BSSE: *Basis set superposition error* (Erro de superposição das funções de base)

BV: Banda de valência

BZ: *Brillouin zone* (Zona de Brillouin)

C: Átomo de carbono

CdO: Óxido de cádmio

CH_4: Metano

Co: Átomo de cobalto

Co-IGP-SiC: Grafenileno inorgânico à base de SiC dopado com cobalto

CO: Monóxido de carbono

CO_2: Dióxido de carbono

D3: Correção de dispersão implementada por Grimme

DFT: *Density functional theory* (Teoria do funcional da densidade)

DOE: *Department of Energy* (Departamento de energia do Estados Unidos)

DOS: Density of states (Densidade de estados)

$\boldsymbol{E_{ads}}$**:** Energia de adsorção

$\boldsymbol{E_{BSSE}}$**:** Energia que contabiliza o erro da superposição de funções de base, BSSE

$\boldsymbol{E_c}$**:** Energia de coesão

$\boldsymbol{E_d}$**:** Energia de dopagem

$\boldsymbol{E_{dist}}$**:** Energia de distorção

$\boldsymbol{E_f}$**:** Energia de Fermi

$\boldsymbol{E_{frozen}}$**:** Energia ao congelar determinado sistema no momento do cálculo da energia de adsorção

$\boldsymbol{E_{gap}}$**:** Energia de *band gap*

$\boldsymbol{E_{ghost}}$**:** Energia associado a palavra-chave GHOST no momento do cálculo da energia de adsorção

$\boldsymbol{E_{vácuo}}$**:** Energia do vácuo

$\boldsymbol{E_{xc}}$**:** Energia de correlação eletrônica e troca

Fe: Átomo de ferro

Fe-IGP-SiC: Grafenileno inorgânico à base de SiC dopado com ferro

FREQCALC: Palavra-chave inserida no código CRYSTAL17 para performar cálculos de frequência

GaAs: Arseneto de Gálio

GaN: Nitreto de gálio

GeC: Carbeto de germânio

GGA: *Generalized gradient approximation* (Aproximação do gradiente generalizado)

GL: Grau de ligação associado à densidade eletrônica

GP: Grafenileno

GTO: *Gaussian-type orbitals* (Orbitais atômicos do tipo gaussiana)

***H*:** Hamiltoniano

H_2: Gás hidrogênio

HF: Hartree-Fock

HSE: Funcional híbrido Heyd-Scuseria-Ernzerhof

HSE06: Funcional híbrido Heyd-Scuseria-Ernzerhof adaptado

IGP: Inorganic graphenylene (Grafenileno inorgânico)

InN: Nitreto de índio

K: Constante de Boltzmann

KS: Kohn-Sham

L1: Comprimento de ligação do IGP-SiC, tipo 1

L2: Comprimento de ligação do IGP-SiC, tipo 2

L3: Comprimento de ligação do IGP-SiC, tipo 3

LDA: *Local density approximation* (Aproximação da densidade local)

Li: Átomo de lítio

LYP: Funcional de correlação eletrônica (Lee-Yang-Parr)

***M*:** Momento magnético

M06-L: Funcional do tipo meta-GGA

Meta-GGA: *Meta-Generalized gradient approximation* (Meta aproximação do gradiente generalizado)

MgO: Óxido de magnésio

Mn: Átomo de manganês

Mn-IGP-SiC: Grafenileno inorgânico à base de SiC dopado com manganês

MT: Metais de transição

MT-IGP-SiC: Grafenileno inorgânico à base de SiC dopado com metais de transição (Fe, Mn e Co)

MW2-PLYP: Funcional duplo-híbrido

N_2: Gás nitrogênio

Na: Átomo de sódio

NH_3: Amônia

NVE: *Ensemble* microcanônico padrão

NVT: *Ensemble* canônico

PBE: Funcional GGA (Perdew-Becke-Ernzerhof)

PDOS: *Projected density of states* (Densidade de estados projetada)

PG: *Porous graphene* (Grafeno poroso)

PS: *Porous silicene* (Siliceno poroso)

PWGGA: Perdew-Wang *Generalized gradient approximation*

Q: Carga de Bader

QTAIMC: *Quantum theory of atoms in molecules and crystals* (Teoria quântica de átomos em moléculas e cristais)

Si: Átomo de silício

SiC: Carbeto de silício

SCAN: Funcional do tipo meta-GGA

SCANMODE: Palavra-chave inserida no código CRYSTAL17 para eliminar modos imaginários em cálculos de frequência

SCF: *Self-consistent field* (Campo autoconsistente)

T: Temperatura

TEMP_TOL: Palavra-chave inserida no código CP2K para controlar a variação da temperatura

TPSS: Funcional do tipo meta-GGA

UHF: *Unrestricted Hartree-Fock* (Método Hartree-Fock irrestrito)

***V/G*:** Razão entre as energias potencial e cinética associada à densidade eletrônica

VOC: *Volatile organic compound* (Composto orgânico volátil)

WF: *Work function* (Função trabalho)

ZnO: Óxido de zinco

Ψ: Função de onda eletrônica

Δ: Deslocamento vertical da rede chamado de *buckling*

ΔQ: Transferência de carga

ΔE_{ads}: Variação na energia de adsorção

ΔWF: Variação da função trabalho

$\boldsymbol{\rho(r)}$**:** Densidade eletrônica no ponto r

$\boldsymbol{\nabla^2\rho(r)}$**:** Laplaciano da densidade eletrônica no ponto r

$\boldsymbol{v(r)}$**:** Potencial externo no ponto r

$\boldsymbol{\delta_{ij}}$**:** Delta de Kronecker

$\boldsymbol{\tau}$**:** Tempo de recuperação do sensor

$\boldsymbol{\sigma}$**:** Condutividade elétrica

$\boldsymbol{S}$**:** Sensitividade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 19

2. OBJETIVOS 25

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 26

3.1 Química computacional aplicada ao estado sólido **26**

3.2 Teoria do Funcional de Densidade **28**

3.2.1 Conceitos básicos 28

3.2.2 Funcionais de densidade 30

3.3 O pacote CRYSTAL **32**

3.4 Simulações de dinâmica molecular *ab initio* **33**

3.5 Aspectos da Física do estado sólido **35**

3.5.1 Estrutura cristalina e rede recíproca 35

3.5.2 Condutores, isolantes e semicondutores 37

3.5.3 Densidade de estados (DOS) 40

4. MODELO E ABORDAGEM COMPUTACIONAL 42

5. MÉTODO COMPUTACIONAL 45

5.1 Funcional de correlação e troca e conjunto de funções de bases **45**

5.2 Critérios de otimização **46**

5.3 Análise vibracional **47**

5.4 Propriedades eletrônicas e topológicas **47**

5.5 Modelo de dopagem **49**

5.6 Propriedades geradas pela adsorção de CO **50**

5.7 Simulações de dinâmica molecular *ab-initio* **52**

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO 53

6.1 IGP-SiC puro **53**

6.2 IGP-SiC dopado com MT (Fe, Mn e Co) **56**

6.2.1 Análise da dopagem e estabilidade estrutural 56

6.2.2 Propriedades topológicas, eletrônicas e magnéticas 60

6.3 Propriedades da adsorção de CO **67**

6.3.1 Caso de única molécula 67

6.3.1.1 IGP-SiC 67

6.3.1.2 IGP-SiC dopado com Fe, Mn e Co 70

6.3.2 Caso de *n* moléculas 79

7. CONCLUSÕES 91

REFERÊNCIAS 93

ANEXO I: Funções de base (*basis set*) 102
ANEXO II: Arquivo de informação cristalográfica (CIF) 110
ANEXO III: Produção científica durante o período do mestrado 112
ANEXO IV: Participação em eventos, encontros e reuniões científicas 114
ANEXO V: Apresentação de trabalhos em eventos, encontros e reuniões científicas 115

1. INTRODUÇÃO

A descoberta do grafeno em 2004, realizada pelos pesquisadores Geim e Novoselov (2007) revolucionou a física da matéria condensada com a proposição de um material composto somente por átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal, também chamada de "favo de mel", e propriedades únicas: flexibilidade, alta condutividade térmica e grande área superficial (DHINAKARAN et al., 2020; SHAHIL; BALANDIN, 2012). Tais características posicionam o grafeno como uma estrutura atrativa em compósitos (MOHAN et al., 2018), componentes aeroespaciais (SIOCHI, 2014), aplicações biomédicas (YANG et al., 2013), diodos (TEONG et al., 2009), supercapacitores (KE; WANG, 2016), entre outras promissoras áreas (PARK; LEE, 2014; PATCHKOVSKII et al., 2005).

Outros alótropos bidimensionais (2D) de carbono, tal qual o grafeno, foram sendo consolidados ao passar dos anos. Cita-se então estruturas do tipo grafino (NARITA; NAGAI; SUZUKI, 2001), grafidino (ZHENG et al., 2018) e grafeno poroso (*porous graphene – PG*, em inglês) (BIERI et al., 2009). Além disso, novas alternativas de estruturas baseadas em carbono têm sido avaliadas do ponto de vista teórico visando futura obtenção em meios experimentais, e privilegiando morfologias distintas a da cadeia hexagonal do grafeno.

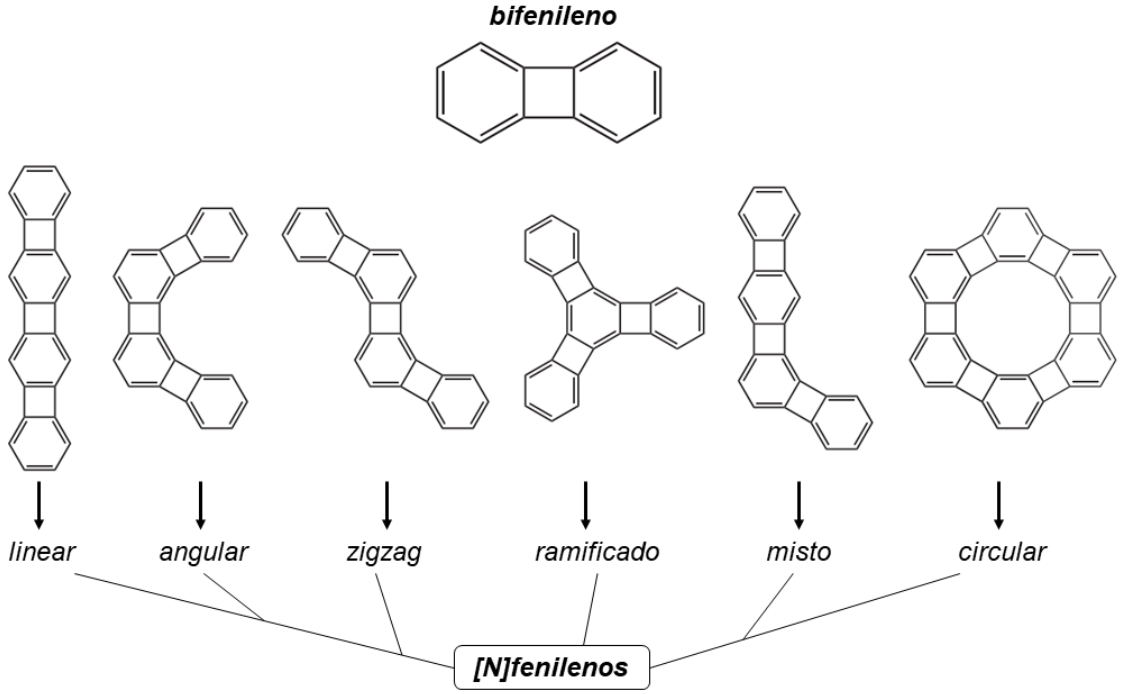
Exemplos diversos podem ser observados acerca do auxílio das simulações computacionais na predição de novos alótropos 2D de carbono. Em 2012, Liu et al. (2012) propõe o T-grafeno, uma rede tetragonal com anéis octogonais conectados por sítios tetra-atômicos, o que torna o seu uso promissor para dispositivos de energia devido ao maior número de canais de migração de íons e sítios para adsorção de metais na monocamada. Já o pentagrafeno, estrutura caracterizada por uma rede pentagonal, possui um *buckling* estrutural gerado pela combinação das hibridizações sp^2 e sp^3 que ocasiona um *band gap* (3.25 eV) e propriedades mecânicas interessantes, como coeficiente de Poisson negativo (ZHANG et al., 2015). Ainda no ano de 2015, pesquisadores chineses (WANG et al., 2015) propuseram uma nova rede hipotética alótropa de carbono, nomeada phagrafeno, com anéis periódicos de 5, 6 e 7 membros e disposição planar similar ao grafeno, porém com cones de Dirac distorcidos como principal característica das suas propriedades eletrônicas.

Em anos seguintes, diversas estruturas com grupos de simetria, empilhamento e geometria distintas foram propostas via simulações computacionais. Somente avaliando estruturas 2D baseadas em carbono, pesquisadores conseguiram rastrear 1114 monocamadas, nas quais 683 são metais, 241 são semicondutoras e 190 destas semimetais de Dirac (SHI et al.,

2021). Dentre estas estruturas, há um promissor material 2D conhecido como grafenileno (GP), que possui poros de diferentes tamanhos.

O grafenileno foi proposto em 2011 (BALABAN, 2011) sob o ponto de vista químico e matemático, uma vez que três polígonos regulares com ângulo de 150°, 120° e 90° se encontram no vértice. Os autores se embasaram em um vasto estudo conduzido por Miljanic e Vollhardt (2006) acerca de diferentes topologias aromáticas da família dos [*N*]fenilenos, onde *N* é o número de benzenos. Miljanic e Vollhardt relatam que a rede de bifenileno, preparada originalmente em 1941 por Lothrop (1941) e caracterizada pela fusão de anéis benzênicos e do tipo ciclobutadieno, possui caráter ressonante em formas que variam de maior proeminência do tipo anuleno e do tipo ciclobutadieno. Dependendo da fusão dos anéis benzeno com os sítios tetra-atômicos, diferentes designações podem ser obtidas: linear, angular, zigzag, ramificada, mista ou circular. A Figura 1 denota essas topologias.

Figura 1: Diferentes morfologias da família dos bifenileno.

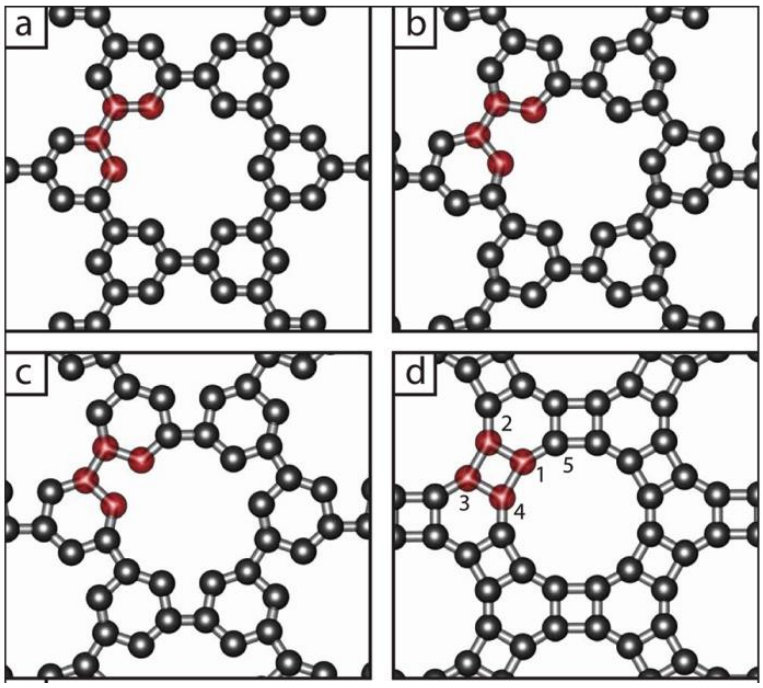


Fonte: Adaptada de Miljanic e Vollhardt (2006).

Portanto, uma nova classe de [*N*]fenilenos pode ser explorada e hipotéticos cristais serem propostos, como é o caso do grafenileno. Em 2012, Brunetto et al. (2012) descreveu de forma inédita as propriedades eletrônicas e estruturais da folha de GP do ponto de vista teórico. O autor e seus colaboradores identificam uma energia de *band gap* em torno de 0,80 eV e parâmetro de rede 6,80 Å, e apresentam este novo material com bandas de alto caráter

dispersivo e grande mobilidade de portadores (elétrons e buracos). Nota-se inicialmente um grande contraste com o comportamento condutor da folha de grafeno. Ainda neste estudo, foi possível demonstrar via simulações de dinâmica molecular que uma possível rota de obtenção do GP seria por meio da desidrogenação do grafeno poroso (*porous graphene – PG*, em inglês) à 300 K de temperatura. Com o aumento da temperatura, a estrutura do PG se arranja de modo a formar uma região do tipo ciclobutadieno (ver Figura 2d).

Figura 2: Processo de obtenção da folha de grafenileno (GP) a partir do grafeno poroso (PG).



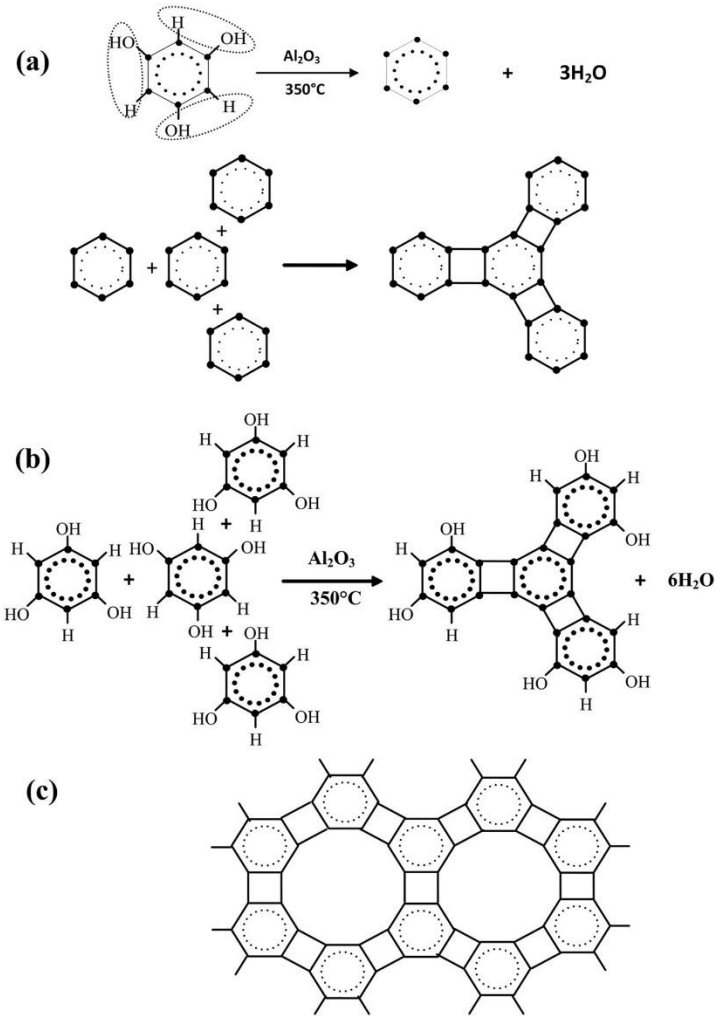
Fonte: Retirado de Brunetto et al. (2012).

No ano seguinte, Yu (2013) aplicou a folha de GP no estudo de armazenamento de lítio (Li). Nesta primeira investigação da capacidade de difusão e adsorção de Li no GP, Yu aponta uma barreira insignificante de 0,01 eV para a penetração do metal no poro dodecagonal. Em contrapartida, a difusão de Li pela cadeia hexagonal do grafeno é de 0,28 eV (ZHOU; HOU; WU, 2012). No mesmo ano, Song et al. (2013) analisou a penetração de alguns gases (H_2, CO, N_2, CO_2 e CH_4) na folha do grafenileno, reportando uma barreira de 0,20 eV para H_2 e energias acima de 0,99 eV para as outras moléculas, fato promissor para separação de gases "limpos" como o hidrogênio de compostos tóxicos de monóxido de carbono (CO) e metano (CH_4), uma vez que seletividades superiores à 10^{12} são identificadas.

Motivados por inúmeros trabalhos computacionais, a síntese do grafenileno foi realizada em 2017. O procedimento ocorreu através de uma reação de polimerização via desidratação intermolecular do composto 1,3,5-trihidroxibenzeno, e utilizando a atmosfera inerte de argônio

(350-380°C) por meio do agente desidratante Al_2O_3. A rota química de síntese para obtenção da estrutura do GP pode ser observada na Figura 3, a qual foi retirada do estudo de Du et al. (2017).

Figura 3: Síntese do grafenileno a partir do processo de interpolimerização.



Fonte: Retirado de Du et al. (2017).

Desde então, novos resultados sobre a multifuncionalidade do GP têm sido reportados. Tais como seu possível uso como membrana porosa em dessalinização da água (JAHANGIRZADEH; AZAMAT; ERFAN-NIYA, 2022), em armazenamento de hidrogênio (BOEZAR; REISI-VANANI; DEHKHODAEI, 2021), baterias de íons sódio (FABRIS et al., 2021) e alumínio (XU; LUO, 2022), sensores (TANG et al., 2020a) e suportes catalíticos (TANG et al., 2020b). Recentemente, explorou-se também como a oxidação parcial da superfície do GP propicia a abertura da energia de *band gap* para 5,3 eV (DENIS et al., 2024).

Considerando a vasta gama de atuações do GP em vista de sua estrutura porosa, análogos inorgânicos foram propostos computacionalmente nos últimos anos por diversos grupos de

pesquisas. Por exemplo, seguindo a abordagem descrita por Brunetto et al. (2012), Perim et al. (2014) propôs a interconversão espontânea do nitreto de boro poroso (PBN) para o grafenileno inorgânico (*inorganic graphenylene – IGP*, em inglês) de BN (IGP-BN) em 2014. Xu et al. (2017) investigou a capacidade do IGP-BN como possível membrana porosa para a separação de H_2, encontrado seletividade elevada em relação à gases tóxicos como CO, CO_2 e CH_4.

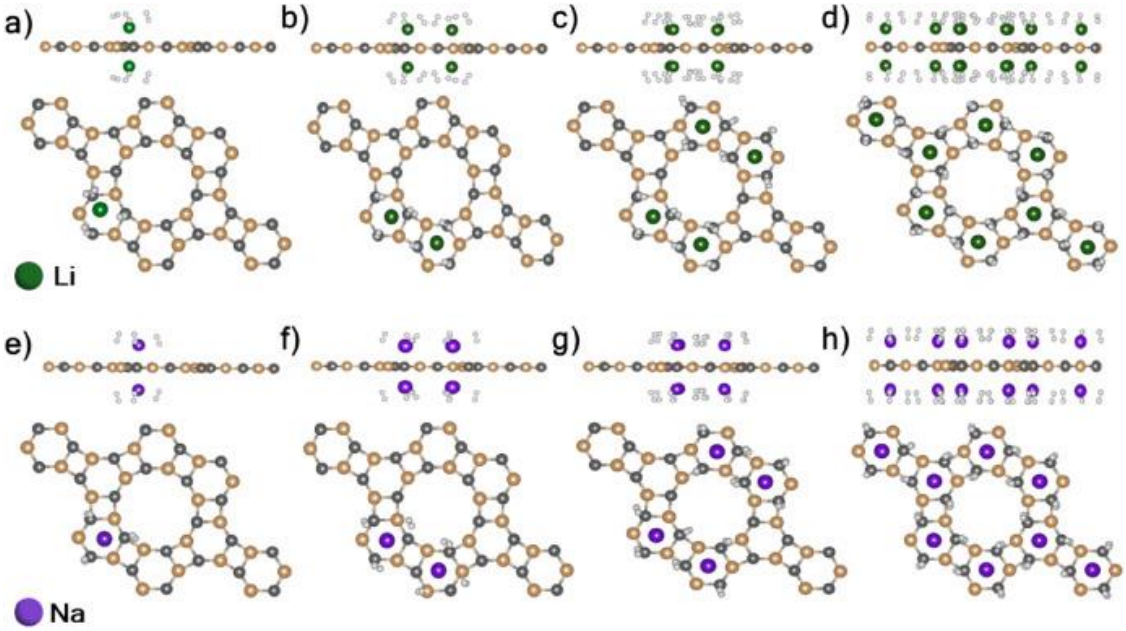
A predição de novos IGPs baseados em semicondutores tradicionais seguiram nos anos seguintes. Em 2018, Fabris et al. (2018) modelou novas nanoestruturas porosas de Si, nomeadas como siliceno poroso (PS) e grafenileno inorgânico de silício (IGP-Si), e ambas derivadas do PG e GP, respectivamente. O mesmo autor, em 2020, apresenta que a desidrogenação do óxido de zinco (ZnO) do tipo grafeno (g-ZnO) gera o análogo de ZnO DO GP (IGP-ZnO). Também empregando a abordagem DFT, grafenilenos baseados em nitreto de gálio (GaN) (FABRIS et al., 2021), carbeto de silício (SiC) (MARTINS et al., 2021), carbeto de germânio (GeC) (MARTINS et al., 2023a), nitreto de índio (InN) (LARANJEIRA et al., 2024) e em certos óxidos, como berílio (BeO), cádmio (CdO) e magnésio (MgO) (ABDULLAHI; ERSAN, 2023) foram propostos. As possíveis aplicações destas estruturas recém descobertas variam desde a optoeletrônica ao uso como sensores de gás.

Destas folhas preditas computacionalmente, a que tem mais se destacado é a baseada no SiC (IGP-SiC), visto os diferentes estudos com sua estrutura visando aplicações tecnológicas, e o número de artigos acerca de IGPs após sua proposição em 2021 pelo nosso grupo de pesquisa. O IGP-SiC caracteriza-se por ser uma folha semicondura com *band gap* de 3,22 eV, calculado por intermédio do funcional híbrido B1WC. Neste primeiro estudo (MARTINS et al., 2021), apresentou-se sua vantagem sobre outras estruturas 2D e até em relação ao GP, uma vez que a difusão de metais alcalinos (Li, Na e K) e gases nobres (He, Ne e Ar) no anel dodecagonal (Si_6C_6) é quase que espontânea. Além disso, uma primeira dopagem substitucional por átomos de Fe também foi considerada para a adsorção de gás NO, acarretando uma efetiva interação molécula-superfície.

Já em 2022, observando-se que a difusão de átomos de Na é favorecida pela geometria porosa do IGP-SiC, avaliamos a capacidade anódica do material para baterias de sódio (MARTINS et al., 2022). Ao todo, uma proporção de $Na_{46}Si_{24}C_{24}$ foi encontrada para a saturação de sódio no IGP-SiC, resultando em uma capacidade específica teórica de 610,46 mAh/g, valor considerado alto em estudos de baterias. Considerando que a estrutura do IGP-SiC possui geometria favorável para armazenamento de energia, como destacado neste estudo com os átomos de sódio, posteriormente analisamos a adsorção de H_2 no IGP-SiC via decoração metálica, isto é, por meio de metais alcalinos como Li e Na, como demonstrado na Figura 4.

Densidades gravimétricas de 6,78 wt% e 8,27 wt% foram encontradas para o IGP-SiC decorado com Na e Li, respectivamente, bem acima do valor requerido pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (*Department of Energy – DOE*, em inglês), que é 5,6 wt%.

Figura 4: Processo de saturação de H_2 no IGP-SiC decorado com átomos de Li e Na.



Fonte: Retirado de Martins et al. (2023b).

Kremer e Baierle (2024) também estudaram a folha IGP-SiC. Os autores apontam que o grafenileno à base de SiC possui um alinhamento de bandas adequado para a quebra da molécula de água, e adsorve fótons com energias do range do visível. Mais recentemente, a aplicação do *strain* mecânico também indica que o IGP-SiC pode ser modulado em suas propriedades fotocatalíticas e eletrônicas (MARTINS et al., 2024).

Por ser uma estrutura recém predita via simulações computacionais, trabalhos sobre o IGP-SiC ainda são escassos e novos conhecimentos acerca de sua multifuncionalidade e propriedades merecem ser investigados.

2. OBJETIVOS

Este trabalho busca ampliar a literatura observada para o grafenileno à base de SiC, avaliando a dopagem substitucional de metais de transição (Fe, Mn e Co) no IGP-SiC e suas principais propriedades. Investigou-se também a detecção de gás monóxido de carbono (CO) pela superfície dopada. Para isto, simulações computacionais baseadas em química quântica foram utilizadas.

O estudo foi separado em algumas etapas, conforme apresentado a seguir:

1. Simulação computacional do grafenileno à base de SiC (IGP-SiC);
2. Avaliação da dopagem de Fe, Mn e Co no IGP-SiC;
3. Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e topológicas dos sistemas MT-IGP-SiC, onde MT = Fe, Mn e Co;
4. Adsorção do gás CO na estrutura pura e dopada do IGP-SiC;
5. Avaliação da performance dos sistemas MT-IGP-SiC como plataformas de detecção de CO.

Espera-se assim propor, pela primeira vez, sistemas dopados baseados no IGP-SiC, e um dos primeiros estudos de dopagem com metais de transição em estruturas do tipo grafenileno. Adicionalmente, a partir da criação de um sítio ativo com a dopagem substitucional, a capacidade de detecção de gás CO também foi avaliada de modo a promover uma alternativa em dispositivos de monitoramento.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

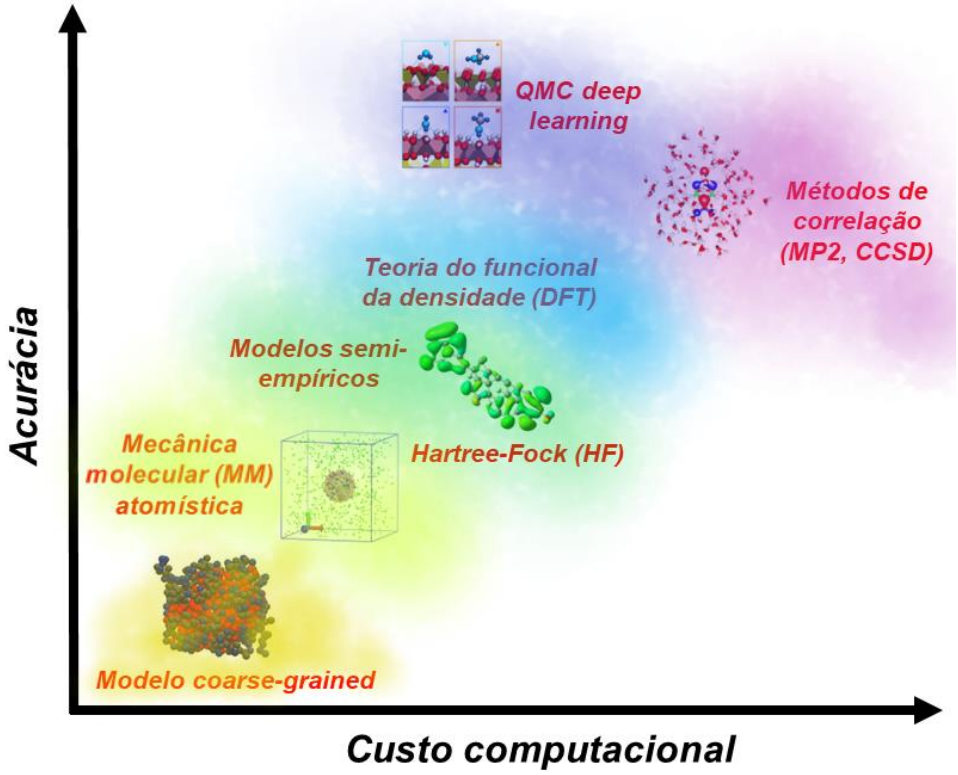
3.1 Química computacional aplicada ao estado sólido

A química computacional tem sido amplamente aplicada na análise de estruturas sólidas, uma vez que métodos computacionais de alto desempenho e custo não tão elevado têm emergido nas últimas décadas. A partir de simulações moleculares baseadas na química quântica, extrai-se valorosas informações de estruturas em diferentes dimensões. Destacam-se dados vibracionais, espectros Raman, densidade de carga, análise de estados de transição, estados magnéticos, adsorção, polarizabilidades, energias eletrônicas, barreiras energéticas, entre outras múltiplas propriedades de interesse. Quando a química computacional é aplicada em sistemas sólidos, como materiais 2D, onde ainda há obstáculos em processes de síntese, sua importância torna-se ainda mais significativa, expandindo observações que em laboratório podem ser encaradas como mais dificultosas.

A Figura 5 apresenta diferentes métodos de química computacional para o desenvolvimento de cálculos teóricos, relacionando a acurácia relativa a modelos experimentais ou pré-estabelecidos e o custo computacional. Utilizando de métodos clássicos (não quânticos), o uso da mecânica molecular (dinâmica molecular, por exemplo) é bem apropriado para sistemas de grande porte e depende de quatro principais fatores: i) a forma do funcional para expressão da energia, ii) os dados de parametrização das constantes, iii) otimização dos dados, e iv) habilidade do usuário em usar as técnicas de campos de força (YOUNG, 2001). De modo contrário, métodos *ab-initio*, baseiam-se nas informações da função de onda eletrônica sem fornecimento de nenhum dado experimental prévio, e por isso é conhecida como uma simulação "desde o início".

Métodos variacionais como Hartree-Fock (HF) são exemplos de modelo *ab-initio*. Combinando parametrizações de modelos experimentais ou até mesmo *ab-initio*, métodos semi-empíricos são mais rápidos, mas sua acurácia é muito dependente da parametrização e do sistema escolhido, o que torna complexo seu uso dependendo do estudo a ser aplicado (PISANI; DOVESI; ROETTI, 1988). Com acurácia similar aos métodos *ab-initio* tradicionais como HF, a teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory – DFT*, em inglês) tem-se tornado um ponto de partida para diversos pesquisadores no ramo das simulações computacionais, uma vez que possui custo computacional razoável. A principal diferença é que a abordagem DFT se atribui da densidade eletrônica $\rho(r)$ para retirar todas as informações energéticas de determinado sistema.

Figura 5: Métodos de química quântica.



Fonte: Adaptado de Borges et al. (2021).

Para o desenvolvimento destes cálculos teóricos, códigos computacionais comerciais e de livre acesso ou fechados são utilizados. *Softwares* como GAUSSIAN (M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA et al., 2009), ORCA (NEESE, 2012) e MOPAC (STEWART, 1990) são mais aplicados em cálculos de moléculas e proteínas, ainda que o primeiro listado também possua grande apelo em análises de química e física do estado sólido. VASP (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996), QUANTUM ESPRESSO (GIANNOZZI et al., 2017), CASTEP (CLARK et al., 2005), DMOL^3 (PERDEW; BURKE; WANG, 1996), SIESTA (SOLER et al., 2002) e CRYSTAL (DOVESI et al., 2018b) podem ser destacados como os pacotes computacionais mais utilizados para sistemas em estado sólido. Os três primeiros são baseados no método de ondas planas, o qual se mostra adequado em funções de onda não locais (gás de elétron uniforme ou metal) pelo ajuste do parâmetro de corte da energia cinética. Entretanto, uma descrição mais correta dos orbitais locais e núcleos podem necessitar de um maior custo e nível mais sofisticado de teoria, como a combinação dos métodos HF/DFT. O pacote DMOL^3 caracteriza-se por utilizar funções de base numéricas, as quais são conhecidas por apresentar uma ótima acurácia após testes cuidadosos na implementação das *basis set*.

Por fim, códigos computacionais como SIESTA e CRYSTAL adotam funções do tipo gaussiana para descrever as funções de base. Em comparação ao método de ondas planas,

funções gaussianas são menos populares no estado sólido, com seu avanço exposto em bibliotecas da área e em publicações recentes. Algumas vantagens desta abordagem são a eficiência, pouca memória computacional, número relativamente pequeno de funções de base requeridas e uma interpretação direta dos fenômenos físicos e principalmente químicos do sistema. Contudo, critérios não sistemáticos de convergência, *basis set* incompletas e a não ortogonalidade destas funções são alguns problemas associados ao uso de orbitais atômicos do tipo gaussianos (*Gaussian-type orbitals, GTO*, em inglês) (DAGA; CIVALLERI; MASCHIO, 2020).

3.2 Teoria do Funcional de Densidade

3.2.1 Conceitos básicos

Como mencionado, a teoria do funcional de densidade, DFT, consiste no tratamento das propriedades do sistema a partir da densidade eletrônica $\rho(r)$. Portanto, a abordagem DFT torna-se alternativa aos métodos *ab-initio* em resolver a equação independente do tempo de Schrödinger,

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle. \tag{1}$$

Nas formulações pré-DFT, a função de onda eletrônica Ψ em um sistema de *N* elétrons (multieletrônico) é obtida a partir de um dado potencial externo $v(r)$ referente aos núcleos interagentes deste sistema. A partir de 1964 com o teorema de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964), estabelece-se que observáveis podem ser obtidos diretamente da densidade eletrônica $\rho(r)$. Matematicamente, significa que o potencial $v(r)$ é um funcional da densidade eletrônica $\rho(r)$, i.e., a densidade no estado fundamental de um sistema de *N* elétrons sob ação de um potencial contém todas as informações deste, assim:

$$\rho(r) \rightarrow v(r), \tag{2}$$

e

$$\int \rho(r)dr = N. \tag{3}$$

Portanto, todo o Hamiltoniano H é determinado e suas propriedades subsequentes também, como polarizabilidade, forças vibracionais ou energias potenciais, por exemplo. O segundo teorema de Hohenberg e Kohn revela que o funcional de energia $E[\rho(r)]$ para o estado

fundamental é um mínimo para a densidade eletrônica $\rho(r)$ descrita corretamente também no estado fundamental, logo:

$$E_{v(r)}[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)], \tag{4}$$

onde $F[\rho(r)]$ é o funcional universal de $\rho(r)$, no qual independe do potencial externo. Assim,

$$E_{v(r)}[\rho(r)] \geq E_{v(r)}[\rho_0(r)] \equiv E, \tag{5}$$

sendo que a inequalidade (5) é válida apenas se $\rho(r) > \rho_0(r)$.

Um dos métodos mais conhecidos para determinar a energia E proposta por Hohenberg e Kohn é utilizar as equações de Kohn-Sham (KS) (KOHN; SHAM, 1965). De forma geral, a equação de KS pode ser definida a partir da equação de Schrödinger para um sistema "fictício", isto é, um sistema de elétrons que não interagem entre si e, portanto, a densidade eletrônica é a mesma de um sistema interagente. Logo, temos que

$$H_{KS}\Psi_i(r) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r)\right]\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r), \tag{6}$$

onde ∇^2 é o operador Laplaciano, Ψ_i as autofunções de KS e $v_{ef}(r)$ sendo o potencial efetivo. Este último é dado por:

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r)}{|r_1 - r_2|}dr + v_{xc}, \tag{7}$$

onde v_{xc} é o potencial de correlação e troca. Considerando que a soma dos autovalores ε_i da Equação (8) é obtida através de

$$\sum_i \varepsilon_i = T_s[\rho(r)] + \int \rho(r)v_{ef}(r)dr, \tag{8}$$

sendo T_s a componente da energia cinética de um gás de elétrons não interagentes, o funcional de energia eletrônica na abordagem DFT é da forma:

$$E[\rho(r)] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|}dr_1 dr_2 - \int \rho(r)v_{xc}(r)dr + E_{xc}[\rho(r)]. \tag{9}$$

O potencial v_{xc} pode ser relacionado a partir de uma derivada funcional do tipo:

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}. \tag{10}$$

Portanto, a diferença imposta pelo método KS está no funcional de correlação e troca. Caso este termo seja ignorado, a aproximação de Hartree-Fock pode ser identificada. Dependendo do potencial v_{xc} utilizado, resultados distintos podem ser encontrados aplicando a abordagem DFT, e por isso é um desafio ainda comum em cálculos deste calibre.

3.2.2 Funcionais de densidade

Também proposto no artigo de Kohn e Sham em 1965, a aproximação de densidade local (*Local Density Approximation, LDA*, em inglês) é a mais difundida e conhecida na física do estado sólido, a qual é baseada no gás homogêneo de elétrons com densidade $\rho(r)$. Assim, a energia de troca e correlação na LDA é definida como

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) e_{xc}\,[\rho(r)]dr, \tag{11}$$

onde e_{xc} é a energia de correlação e troca por cada partícula em um ponto com densidade $\rho(r)$, sendo subdivida em termos de correlação eletrônica e troca, todos em função do raio desta "esfera" homogênea de elétrons. Logo, em um sistema com densidade eletrônica uniforme, a abordagem LDA é favorável. Entretanto, a não-uniformidade de $\rho(r)$ sugere uma outra resolução dos termos de correlação e troca. Uma alternativa em sistemas finitos é o cálculo a partir do gradiente da densidade eletrônica, o método GGA (*Generalized Gradient Approximation, GGA*, em inglês). Assim, a E_{xc} pode ser escrita como:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int e_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]dr. \tag{12}$$

Na Equação (12), diversas aproximações podem ser aplicadas para obter o termo $e_{xc}[\rho(r)]$ com maior acurácia. O mais popular foi o desenvolvido por Perdew, Burke & Ernzerhof (PBE) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), seguindo por sua extensão para sólidos PBESOL (PERDEW et al., 2008) e B88 (BECKE, 1988), todos funcionais de troca. Na parte de correlação também se destacam os funcionais LYP (Lee-Yang-Parr) (LEE; YANG; PARR, 1988) e PWGGA (Perdew-Wang GGA) (PERDEW; WANG, 1992).

Outra forma de melhorar a acurácia nos cálculos DFT, mais especificamente na abordagem GGA, é computando também a densidade de energia cinética local ($\tau(r)$). Esta alternativa é conhecida como meta-GGA e pode ser escrita como:

$$E_{xc}[\rho(r), \tau(r)] = \int e_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r), \tau(r)]dr^3, \tag{13}$$

sendo os funcionais M06-L (ZHAO; TRUHLAR, 2006), SCAN (SUN; RUZSINSZKY; PERDEW, 2015) e TPSS (PERDEW et al., 2009) os mais utilizados.

Ultimamente, métodos que misturam tanto GGA com abordagem HF, isto é, híbridos, são aplicados em busca de uma maior exatidão. Como geralmente a energia de troca de elétrons com mesmo spin é predominante ao computar a energia de correlação e troca de um sistema, utilizar o funcional de troca exato HF (E_x^{HF}) é uma boa estratégia para obter com maior acurácia o termo de troca da energia eletrônica, e minimizar problemas de auto-interação (ARBUZNIKOV, 2007). Assim, a Equação abaixo descreve esse modelo híbrido:

$$E_{xc} = E_x^{HF} + E_c \tag{14}$$

onde E_c é o termo de correção da energia eletrônica. A fim de eliminar o problema da auto-interação e incluir correlação não-dinâmicas (correlações de longo alcance), um balanceamento entre as abordagens DFT e HF pode ser definido de forma híbrida:

$$E_{xc}^{Híbrido} = a_o E_x^{HF} + (1 - a_0) E_x^{DFT} + E_c,\ 0 \leq a_0 \leq 1. \tag{15}$$

Tomando E_x^{DFT} como E_x^{LDA} e a_0 = 0.5, o funcional híbrido foi assim proposto por Becke em 1993 (BECKE, 1993). Depois, o funcional B3LYP, o qual mistura o termo de troca de Becke para três parâmetros com o funcional de correlação LYP, tornou-se um dos funcionais híbridos mais famosos:

$$E_{xc}^{B3LYP} = a_0 E_x^{HF} + (1 - a_0) E_x^{LDA} + a_x \Delta E_x^{B88} + E_c^{LDA} + a_c \Delta E_c^{GGA}, \tag{16}$$

onde ΔE_x^{B88} e ΔE_c^{GGA} são as correções de gradiente para a energia de troca tomada pelo funcional B88 e para a energia de correlação, respectivamente. Os parâmetros numéricos a_0, a_x e a_c são, respectivamente, 0,2, 0,72 e 0,81.

Além do B3LYP, funcionais como PBE0, PBESOL0, B1WC e WC1LYP definem outros exemplos de funcionais híbridos. Por sua vez, funcionais HSE (HSE, HSE06, HSEsol) utilizam apenas o termo HF nas interações de curto alcance, e as interações de longo alcance a partir da abordagem PBE (MOUSSA; SCHULTZ; CHELIKOWSKY, 2012). Novos funcionais como os duplo-híbridos (B2-PLYP e MW2-PLYP) também têm sido implementados visando reduzir erros de auto-interação e incluir efeitos de dispersão (GOERIGK; GRIMME, 2014).

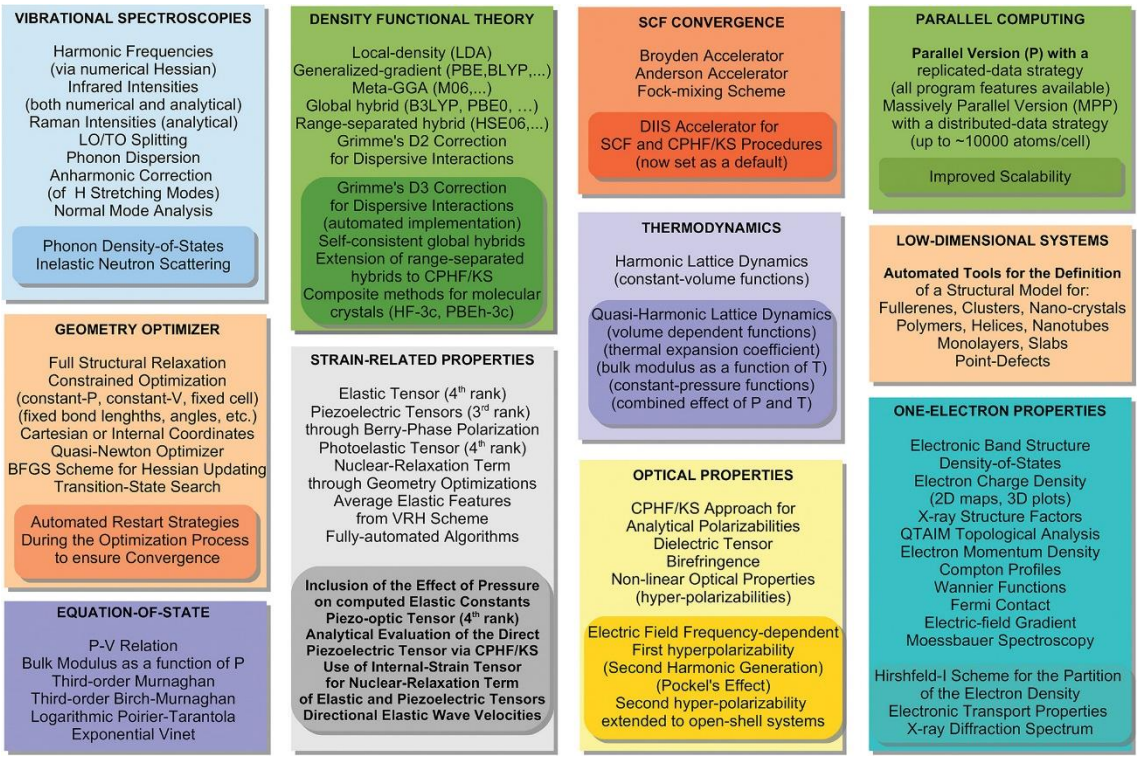
3.3 O pacote CRYSTAL

Como relatado em tópicos anteriores, o pacote computacional CRYSTAL utiliza funções de base GTO na descrição eletrônica dos sistemas a serem avaliados. A primeira versão do CRYSTAL foi comercializada em 1988 (PISANI; DOVESI; ROETTI, 1988) sucedendo-se nove versões até o presente momento: CRYSTAL92, CRYSTAL95, CRYSTAL98, CRYSTAL03, CRYSTAL06, CRYSTAL09, CRYSTAL14, CRYSTAL17 e CRYSTAL23.

Os cálculos de estrutura eletrônica no CRYSTAL são periódicos e podem ser guiados prioritariamente via métodos HF e DFT, como também aproximações híbridas. Além disso, cálculos de camada fechada e irrestrito (*Unrestricted Hartree-Fock – UHF*, em inglês) também podem ser realizados, oferecendo novas possibilidades de cálculos.

Sistemas moleculares 0D (Moléculas, *clusters*, nanocristais, fulerenos), as estruturas 1D (nanotubos, polímeros, nanofitas), 2D (monocamadas, modelos *slab* para superfícies) e 3D (cristais, soluções sólidas) podem ser calculadas utilizando o pacote CRYSTAL.

Figura 6: Funções oferecidas pelo programa CRYSTAL17.



Fonte: Retirada de Dovesi et al. (2018a).

A Figura 6, retirada do trabalho de Dovesi et al. (2018a), compila todas as funções que o pacote CRYSTAL17, versão utilizada neste trabalho, oferece aos usuários. Destacam-se as propriedades vibracionais espectroscópicas, otimização de geometria, equações de estado,

funcionais híbridos, correções D2 e D3 para dispersão, propriedades elásticas, ópticas, termodinâmicas e eletrônicas.

3.4 Simulações de dinâmica molecular *ab initio*

Conforme citado em tópicos anteriores, a dinâmica molecular (*Molecular Dynamics – MD,* em inglês) clássica não depende de abordagem mecânico-quântica, e sim do campo de força requerido para a parametrização correta do sistema. Já em simulações de dinâmica molecular *ab initio* (*Ab-initio Molecular Dynamics – AIMD*, em inglês), a parametrização do campo de força não é necessária, uma vez que as forças são obtidas via cálculos eletrônicos *ab initio*. Portanto, o passo seguinte é calcular as equações clássicas de Newton para os sistemas hamiltonianos (IFTIMIE; MINARY; TUCKERMAN, 2005). Como esperado, simulações do tipo AIMD apresentam um custo computacional superior ao de dinâmicas puramente clássicas, e restrições em relação ao tempo de simulação.

Para performar simulações AIMD, algumas aproximações são necessárias. A mais conhecida é a de Born-Oppenheimer (BO) (BORN; OPPENHEIMER, 1927), ao qual utiliza o teorema de Hellman-Feynman para restringir os domínios da função de onda Ψ, fixando as posições do núcleo e apenas considerando os graus de liberdade eletrônicos (DOMINIKOWSKA; JABŁOŃSKI; PALUSIAK, 2016). A fórmula de Hellmann-Feynman apontada abaixo é usada para resolver o hamiltoniano molecular (H), onde E é a energia total do sistema, e λ qualquer parâmetro dedicado a representar uma coordenada nuclear

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \Psi \rangle. \tag{17}$$

Enquanto isso, outra abordagem amplamente utilizada para realizar análises AIMD é o Car-Parrinello (CP) (CAR; PARRINELLO, 1985), onde a superfície de energia potencial (*Potential Energy Surface – PES*, em inglês) não é considerada. As equações de Kohn-Sham são resolvidas "*on the fly*", ou seja, obtendo as forças à medida que a simulação avança. Portanto, como a abordagem CP não precisa de cálculos SCF em cada intervalo de tempo (modo de utilização da aproximação BO), este método é computacionalmente menos dispendioso. No entanto, o custo computacional das simulações de dinâmica molecular BO (BOMD) pode ser drasticamente reduzido usando uma estimativa inicial da matriz de densidade, onde as densidades convergentes dos pontos anteriores são extrapoladas para criar uma nova estimativa para resolver o próximo ciclo SCF (POLACK et al., 2021).

Considerando a massa eletrônica fictícia adotada pela abordagem CP e sua limitação com funcionais mais precisos (por exemplo, funcionais híbridos), o BOMD pode ser uma escolha adequada para cristais. Os *sofwares* CRYSTAL23 e CP2K utilizam BOMD para performar cálculos de dinâmica *ab-initio*. Considerando o algoritmo de Verlet, mais especificamente o método da velocidade de Verlet (SWOPE et al., 1982), o qual é utilizado para resolver os hamiltonianos do sistema durante o movimento e implementado no CRYSTAL23, as equações de Newton nas coordenadas do espaço de fase (q_i, p_i) podem ser escritas como:

$$q_i(t + \Delta t) = q_i(t) + \frac{\Delta t}{m_i} p_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} F_i(q_i(t)) \tag{18}$$

$$p_i(t + \Delta t) = p_i(t) + \frac{\Delta t}{2}\left[F_i\big(q_i(t)\big) + F_i\big(q_i(t + \Delta t)\big)\right] \tag{19}$$

Estas equações derivadas dos sistemas hamiltonianos descrevem o *ensemble* microcanônico padrão (NVE), isto é, tomando a energia como um parâmetro fixo durante a simulação. Ao adicionar graus de liberdade extras ao cálculo hamiltoniano (ANDERSEN, 1983; HOOVER, 1985; NOSÉ; KLEIN, 1983), a temperatura (T) do sistema pode ser mantida, além do número de partículas (N) e volume (V), e, portanto, o conjunto canônico (NVT) consegue ser implementado. No conjunto canônico, diferentes métodos visam reproduzir o contato com um banho térmico: o estocástico (termostato de Andersen) (E; LI, 2008), o acoplamento fraco (termostato de Berendsen) (BERENDSEN et al., 1984) e a abordagem Lagrangiana estendida (termostato Nosé-Hoover) (KAMBERAJ; LOW; NEAL, 2005). O último aqui citado, o termostato Nosé-Hoover, é amplamente utilizado pela comunidade e acrescenta graus de liberdade fictícios ao sistema. Além disso, o método Nosé-Hoveer é uma forma prática de realizar simulações AIMD por uma pequena modificação do algoritmo de velocidade de Verlet (HÜNENBERGER, 2005).

No CP2K, diferentes métodos *ab initio* podem ser utilizados no cálculo de estrutura eletrônica, tais quais abordagens HF e DFT, modelos semi-empíricos *tight-binding* e teoria da perturbação de Möller-Plesset (*Möller-Plesset Perturbation Theory – MP2*, em inglês). Por meio do módulo QUICKSTEP (VANDEVONDELE et al., 2005), implementado no ambiente do CP2K, o método de ondas planas e gaussianas (*Gaussian and Plane Waves – GPW*, em inglês) é aplicado. Esta escolha contribui na redução das energias de corte ou *cutoff* nos cálculos pseudopotenciais.

3.5 Aspectos da Física do estado sólido

3.5.1 Estrutura cristalina e rede recíproca

Sólidos cristalinos são caracterizados por sua periodicidade e, portanto, cristais formados a partir de um elemento podem ser formados. Dependendo da operação de simetria (inversão, reflexão ou rotacional), diferentes estruturas cristalinas são encontradas em um sólido (rede de Bravais). De acordo com a célula unitária, sete sistemas cristalinos podem ser descritos: monoclínico, triclínico, tetragonal, ortorrômbico, cúbico, trigonal e hexagonal.

Como a célula unitária é a associação de unidades idênticas que se repetem a partir de um conjunto de pontos, a rede cristalina a ser gerada é totalmente abstrata e definida pelos vetores unitários (h k l). Ainda assim, a célula unitária é reconhecida como uma visualização prática das informações de um cristal. Entretanto, a menor unidade de repetição do cristal se encontra em sua célula primitiva.

Assim, a construção de uma rede cristalina pode ser realizada determinando uma origem arbitrária (O). Seleciona-se um átomo arbitrário perto da origem a partir de um vetor $\boldsymbol{a_1}$, e o mesmo procedimento na construção de outros dois vetores primitivos ($\boldsymbol{a_2}, \boldsymbol{a_3}$). Considerando n_1, n_2 e n_3) como três coeficientes inteiros, o vetor $\boldsymbol{R}$ pode ser descrito:

$$\boldsymbol{R} = n_1\boldsymbol{a_1} + n_2\boldsymbol{a_2} + n_3\boldsymbol{a_3} \tag{20}$$

Porém, há infinitas possibilidades de se formar as células unitárias dependendo do conjunto de pontos escolhido e atendendo às condições de simetria. Portanto, a célula primitiva pode ser expandida *n* vezes (supercélula) que sua informação irá ser mantida e representar todas as propriedades contidas na célula unitária, por exemplo.

Como exemplo, toma-se a rede de Bravais bidimensional do tipo colmeia (ou *honeycomb*), famosa por caracterizar a estrutura do grafeno (ver Figura 7). Esta rede é construída a partir de uma base hexagonal, onde os vetores primitivos $\boldsymbol{a_1}$ e $\boldsymbol{a_2}$ podem ser escritos como:

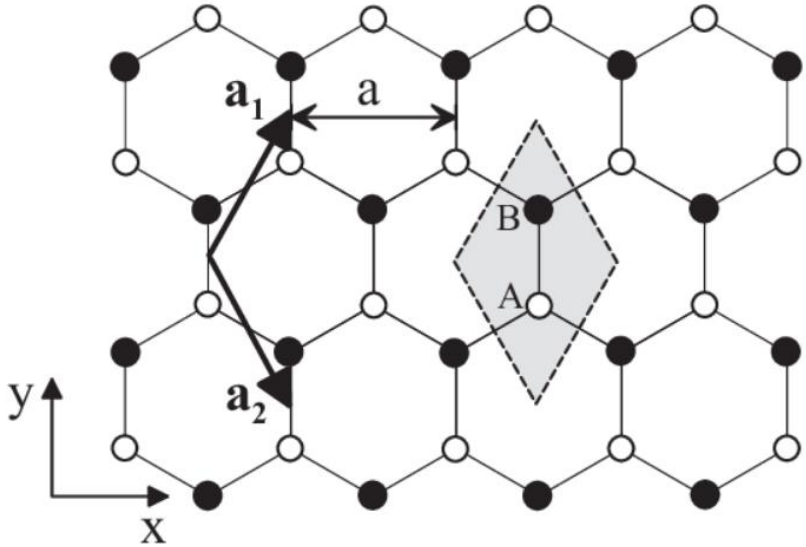
$$a_1 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$a_2 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right). \tag{21}$$

Assim, colocando cada ponto da rede em um base e definindo as posições espaciais da partícula (ou átomo), a célula primitiva de Wigner-Seitz pode ser construída. Esta célula pode

ser apontada como a região do espaço cristalino mais próxima do ponto da rede que quaisquer outro deste, e aparece sombreada na Figura 8.

Figura 7: Estrutura *honeycomb* do grafeno e seus respectivos vetores da rede.



Fonte: Retirado de McCann (2011).

A rede cristalina também se manifesta no espaço recíproco, isto é, local onde a transformada de Fourier da função espacial é representada. Agora, se considerado um vetor de onda $\boldsymbol{k}$ presente na função de onda tridimensional $e^{i\boldsymbol{K}.r}$, esta não concluirá em uma periodicidade igual ao dos pontos **R** da rede de Bravais por questões de simetria. Discretizando tal vetor no conjunto $\boldsymbol{G}$, os vetores deste irão definir a rede recíproca e, portanto, a função de onda $e^{i\boldsymbol{K}.r}$ será de mesma periodicidade do conjunto **R** (espaço real). Logo, se $e^{iG.r}$ é invariante em relação as operações de simetria da rede de Bravais, tem-se $e^{i\boldsymbol{G}.\boldsymbol{R}} = 1$ e, consequentemente,

$$\boldsymbol{G}\,.\,\boldsymbol{R} = 2\pi m \text{ (}m\text{ inteiro).} \tag{22}$$

Evidencia-se assim que cada ponto correspondente da rede de Bravais **{R}** equivale a um ponto da rede recíproca **{G}** através da simetria translacional. A diferença é que na rede recíproca os conjuntos de pontos estão nos vetores de onda localizados no espaço recíproco. A afirmação no início deste parágrafo pode ser justificada construindo uma equação para **{G}** análoga à **{R}**, isto é, $\boldsymbol{G} = m_1\boldsymbol{b_1} + m_2\boldsymbol{b_2} + m_3\boldsymbol{b_3}$, onde os vetores $\boldsymbol{b_1}$, $\boldsymbol{b_2}$ e $\boldsymbol{b_3}$ são os vetores primitivos de **G**. Considerando que:

$$\boldsymbol{b_i}.\boldsymbol{a_j} = 2\pi\delta_{ij}, \tag{23}$$

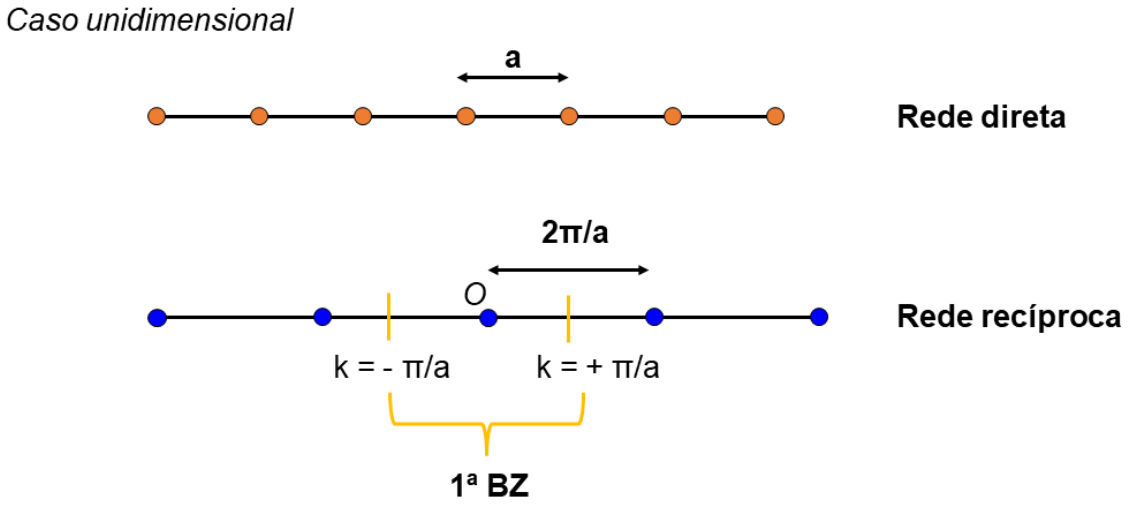
onde δ_{ij} é o delta de Kronecker em duas dimensões, temos que o produto escalar de **G** e **R** será:

$$\boldsymbol{G}\,.\,\boldsymbol{R} = 2\pi(n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3). \tag{24}$$

Como já mencionando, n e m são inteiros, e, portanto, a soma destes fatores também será um inteiro, demonstrando que o vetor primitivo $\boldsymbol{b}$ da rede recíproca é equivalente ao vetor $\boldsymbol{a}$ da rede de Bravais no espaço real.

Assim, inúmeras são as possibilidades de construir e representar as células primitivas no espaço recíproco. No caso da célula de Wigner-Seitz, a região análoga no conjunto de pontos **{G}** é chamada de Zona de Brillouin (*Brillouin Zone – BZ*, em inglês). Os pontos $\boldsymbol{k}$ do vetor de onda em diferentes ordens da BZ podem ser matematicamente representados apenas pela 1ª BZ, o que torna tão especial essa abordagem matemática, reduzindo em grande escala o espaço para que o sistema periódico seja descrito. A Figura 8 ilustra a presença da 1ª BZ no caso unidimensional.

Figura 8: Caso unidimensional da 1ª Zona de Brillouin (BZ).



Fonte: Do autor.

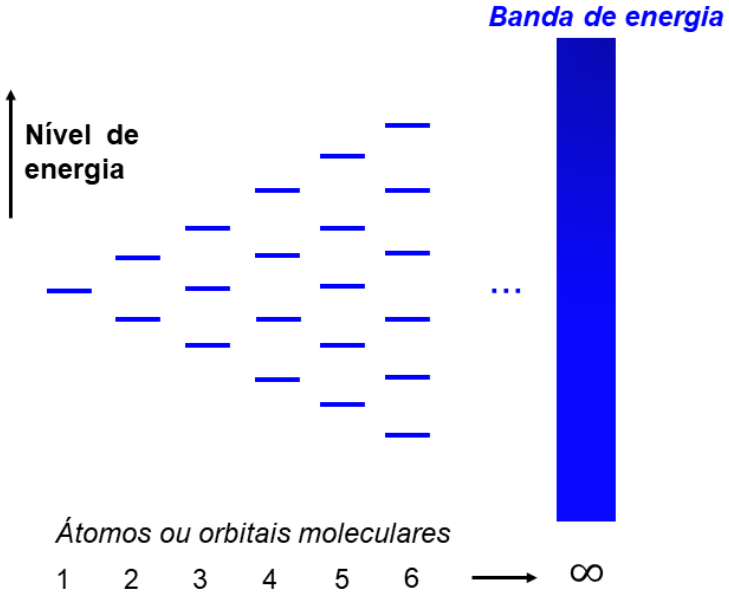
A BZ é de extrema importância na caracterização das propriedades eletrônicas e ópticas de materiais sólidos, uma vez que as estruturas de bandas e transições entre os pontos k da função de onda ocorrem no espaço recíproco.

3.5.2 Condutores, isolantes e semicondutores

Sólidos cristalinos podem ser compreendidos como estruturas com um número virtualmente infinito de átomos, ocorrendo a sobreposição dos orbitais atômicos. A partir da combinação linear entre um orbital ligante e antiligante, o número de orbitais moleculares

cresce à medida que mais átomos aparecem na "rede". Desse modo, a diferença de energia entre o par de orbitais diminui entre os níveis seguintes, e o comportamento agora é contínuo em termos de bandas de energia, isto é, o orbital ligante de menor energia e o orbital antiligante de maior energia.

Figura 9: Formação das bandas em sólidos (orbitais *s*).



Fonte: do Autor.

Como os níveis de orbitais possuem diferentes magnitudes de energia, exemplo, os orbitais *d* são mais energéticos que os orbitais *p*, estes sendo também mais energéticos que os orbitais *s*, bandas proibidas emergem. Tal separação energética é comumente chamada de *band gap*, e influencia significativamente nas propriedades eletrônicas de um sólido. O fenômeno de ocupação das bandas pelos orbitais é descrito pela distribuição de Fermi-Dirac (KITTEL, 2005):

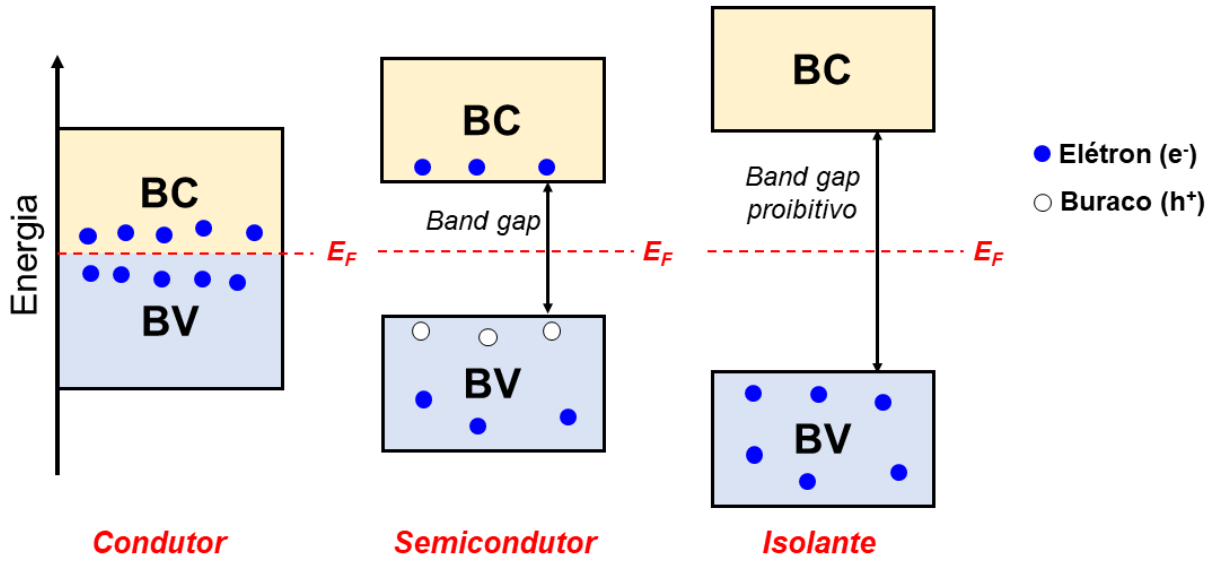
$$f(E) = \frac{1}{1+e^{(E-\mu)/KT}}, \tag{25}$$

onde $f(E)$ representa a probabilidade que um dado estado de energia E esteja ocupado por um elétron, μ o potencial químico, T a temperatura em Kelvin e K a constante de Boltzmann. Em baixas temperaturas, $\mu = E_F$, onde E_F é a energia de Fermi (ou nível de Fermi) e representa 50% de chance de ocupação eletrônica. As bandas imediatamente abaixo e acima do nível de Fermi são chamadas de bandas de valência (BV) e de condução (BC), respectivamente. A BV é a região com maior probabilidade de ocupação eletrônica, a banda cheia, preenchida por

orbitais de menor nível energético. De modo distinto, a BC é a região que pode estar parcialmente ocupada por elétrons, ou até mesmo desocupada, a depender do material.

Em materiais condutores, como diversos metais, ocorre a sobreposição da banda energeticamente mais ocupada (BV) e menos ocupada (BC), onde o nível de Fermi está localizado. De maneira evidente, sólidos condutores são de grande utilidade em certas aplicações, como baterias da última geração e revestimentos eletrônicos. Já em isolantes, a energia de *band gap* é muito elevada, ou seja, é necessária muita energia para que ocorra uma excitação eletrônica da região da BV. Já em semicondutores, o gap de energia não é grande suficiente, geralmente abaixo de 4 eV, e os níveis inferiores da BC podem ser termicamente acessíveis à temperatura ambiente (T = 298K). Após a excitação térmica, o elétron em movimento torna-se um portador (e^-) e seu espaço vazio deixado na BV é chamado de buraco ou lacuna (h^+). A Figura 10 retrata tais comportamentos.

Figura 10: Esquematização do comportamento das bandas em sólidos condutores, semicondutores e isolantes.

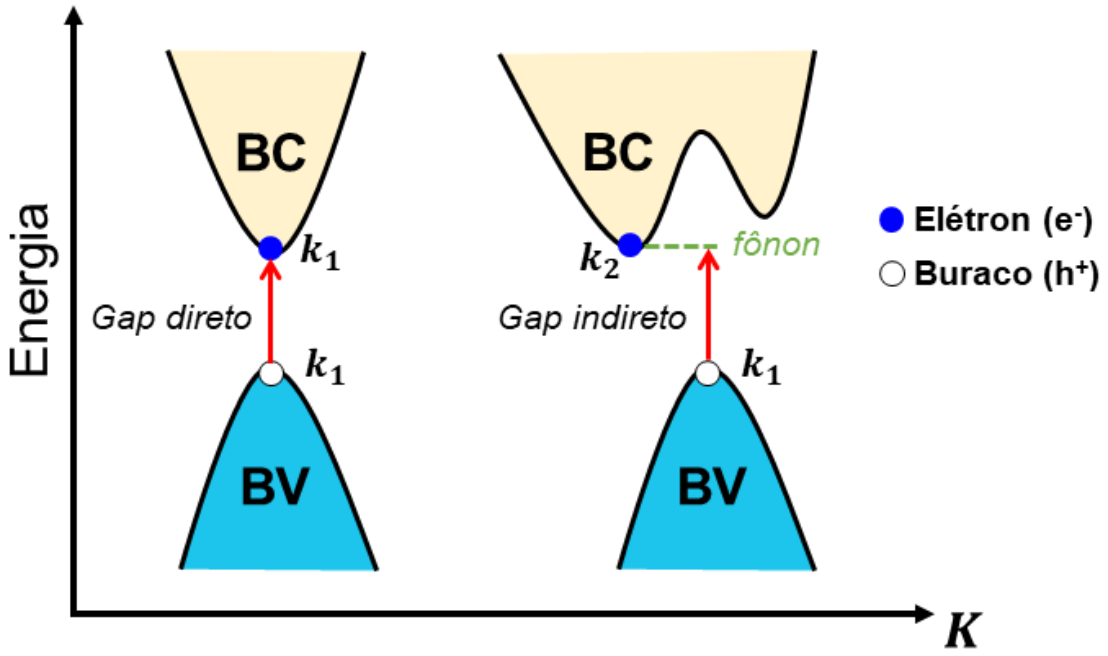


Fonte: do Autor.

Em semicondutores, quando o par elétron-buraco é formado por alguma agitação na rede (térmica, por exemplo), tais partículas são regidas por forças eletrostáticas coulombianas chamadas de éxcitons. A transição dos elétrons entre BV e BC está relacionada com a absorção (ou emissão) de um fóton pelo sólido, o qual deve fornecer energia e *momentum* necessários para que um e^- na coordenada $\boldsymbol{k}$ seja excitado do topo da BV para o mínimo da BC, deixando o buraco h^+ com vetor em $-\boldsymbol{k}$ na banda de valência. Quando a transição, ou melhor, decaimento energético, ocorre da BC para BV, o fóton é emitido.

Caso a separação entre os estados mais energéticos (BV) e menos energéticos (BC) ocorra no mesmo vetor de onda $\boldsymbol{k}$ no espaço recíproco, isto é, na 1ª BZ, a transição eletrônica é vertical e direta com *momentum* conservado ($\Delta\boldsymbol{k} = 0$) e, portanto, chamado de *band gap* direto. Isto significa que os vetores de onda dos estados do topo da BV e mínimo da BC possui diferença de *momentum* desprezível, e uma excitação com energia igual ao superior do *gap* daquele material concebe a criação do par elétron-buraco. De modo contrário, quando a separação energética ocorre em pontos $\boldsymbol{k}$ distintos da rede, a transição eletrônica assume um deslocamento de *momentum* mediante interação com a vibração da rede (acoplamento fônon), e o *band gap* é chamado de indireto. Semicondutores clássicos como silício (Si) e germânio (Ge) são indiretos, enquanto o arseneto de gálio (GaAs) possui transição direta (ASHCROFT, 1975).

Figura 11: Semicondutores de *band gap* direto e indireto.



Fonte: do Autor.

3.5.3 Densidade de estados (DOS)

A densidade de estados (*Density of States – DOS*, em inglês) refere-se ao número de estados do sistema em um determinado intervalo de energia. A DOS é um dos principais conceitos de entendimento das propriedades elétricas de um material, visto que aspectos chaves como *band gap*, contribuição eletrônica, dispersão, portadores, entre outros, podem ser aparentes em um gráfico de DOS. Conceitualmente, a densidade de energia $g(E)$ pode ser encarada como o inverso da inclinação da banda ($E(\boldsymbol{k})$):

$$g(E) = \left(\frac{dE(k)}{dk}\right)^{-1}. \tag{26}$$

Em um cristal, por exemplo, o nível de estados eletrônicos $g(E)dE$ no intervalo $E + dE$ é dado por:

$$g(E) = \frac{1}{N_{\boldsymbol{k}}} \sum_i^{bandas} \sum_{\boldsymbol{k}} \delta\,(E - E_i(\boldsymbol{k})). \tag{27}$$

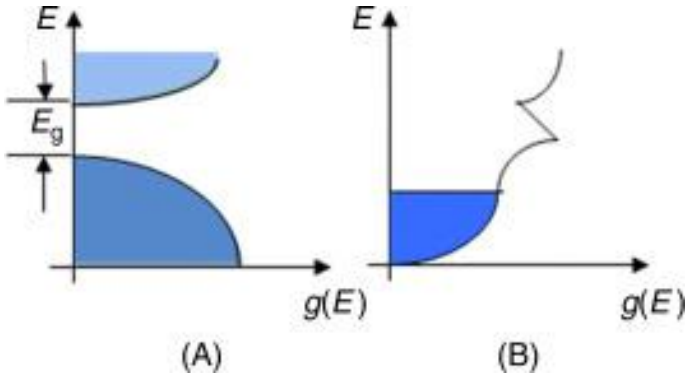
Quando tomadas as bandas originadas por diferentes orbitais de determinado sistema, a Equação (27) pode ser escrita a partir de:

$$g_\mu(E) = \frac{1}{N_{\boldsymbol{k}}} \sum_i^{bandas} \sum_{\boldsymbol{k}} \sum_{\boldsymbol{v}} c_{vi}^*(\boldsymbol{k}) c_{\mu i}(\boldsymbol{k}) S_{v\mu}(\boldsymbol{k})\, \delta\,(E - E_i(\boldsymbol{k})), \tag{28}$$

onde c_{vi}^* e $c_{\mu i}$ são os coeficientes da função de onda ($\Psi_i(\boldsymbol{k})$) com autovalor $E_i(\boldsymbol{k})$, e $S_{v\mu}(\boldsymbol{k})$ a matriz de sobreposição das bases atômicas. Portanto, a densidade de estados por orbitais (*Projected Density of States - PDOS*, em inglês) possui íntima relação com a DOS, de modo que:

$$g(E) = \sum_\mu g_\mu(E). \tag{29}$$

Figura 12: Representação da ocupação da densidade eletrônica nas regiões da BV e BC em um **(a)** semicondutor e (**b)** metal.



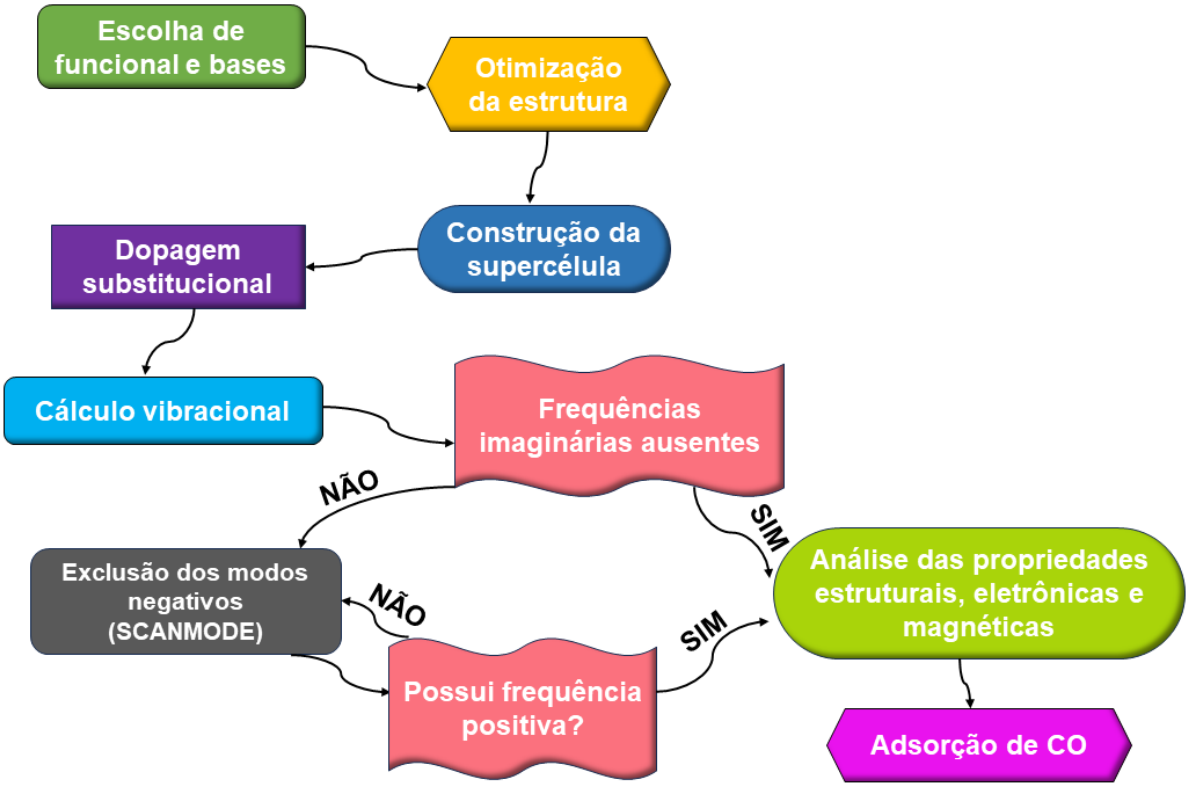
Fonte: Retirado de Marchiori et al. (2017).

4. MODELO E ABORDAGEM COMPUTACIONAL

Em simulações computacionais aplicadas ao estado sólido, alguns elementos são necessários para reproduzir ou implementar sistemas com maior nível de acurácia. Desse modo, propriedades de interesse do material a ser estudado poderão ser comparados à literatura experimental e, quando ainda não há dados reportados deste ponto de vista, auxiliar pesquisadores em processos de síntese/fabricação. Como neste trabalho o foco se encontra na estrutura inorgânica de grafenileno baseado em SiC, na qual se materializa apenas em predição teórica e sem relatos em laboratório, o procedimento do modelo a ser estudado deve ser aplicado com atenção. Todavia, comparações estruturais e eletrônicas do material, geralmente em *bulks* e superfícies, com resultados experimentais, tornam-se dificultosas neste estudo, uma vez que a obtenção da *slab* do IGP-SiC não é relacionada diretamente a um cristal 3D, como ocorre naturalmente em estruturas lamelares.

Considerando os fatores mencionados acima, a Figura 13 contempla importantes etapas na elaboração deste estudo. De início, require-se a escolha do funcional apropriado e das funções de base do tipo Gaussianas para descrever os orbitais atômicos. Após esta escolha, a otimização do IGP-SiC é realizada em sua menor unidade repetição, isto é, sua célula unitária (rede bifenileno). A arquitetura do grafenileno aparece no passo seguinte: construção da supercélula. O estudo da dopagem substitucional de átomos MT (Fe, Mn e Co) ocorre, o qual será mais detalhada no avanço do trabalho, gerando os novos sistemas MT-IGP-SiC.

Figura 13: Organização do presente estudo.



Fonte: do autor.

Um dado imprescindível em simulações computacionais quando materiais 2D são preditos ou estruturas consolidadas experimentalmente são reproduzidas é a estabilidade vibracional da rede. Para isto, o cálculo de frequências é de suma importância para sinalizar a estabilidade ou não da estrutura investigada e, no caso de estruturas "hipotéticas", indicar uma razoável condição de sintetizabilidade por parte do material. Quando o *output* do cálculo aponta para frequências vibracionais positivas, considera-se a estrutura estável e adequado para estudos detalhados de suas propriedades.

Caso frequências imaginárias sejam encontradas, algumas abordagens podem ser realizadas a fim de excluir os modos negativos e, portanto, gerar uma estrutura estável. No programa CRYSTAL17, a palavra-chave *SCANMODE* pode ser utilizada para achar a geometria que corresponde ao mínimo (MAUL et al., 2018). Neste sentido, acompanha-se os autovetores associados às frequências imaginárias a partir de uma faixa de energia pré-selecionada. Com o novo mínimo fornecido pelo código, a estrutura é re-otimizada em todo seu espaço de coordenadas e com simetria pontual reduzida. Assim, um novo cálculo de frequências é realizado, esperando-se que apenas frequências positivas sejam observadas. Assim, as propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e outras que possam ser de interesse das

estruturas do MT-IGP-SiC são computadas e analisadas. Por fim, a adsorção de CO na folha dopada é realizada.

5. MÉTODO COMPUTACIONAL

5.1 Funcional de correlação e troca e conjunto de funções de bases

As simulações computacionais presentes neste trabalho foram executadas por meio da abordagem DFT com o auxílio do pacote computacional CRYSTAL17, como mencionado em tópicos anteriores. Este estudo considera a metodologia utilizada por Martins e co-autores no primeiro estudo do IGP-SiC (MARTINS et al., 2021), onde o funcional híbrido B1WC e as funções de base 6-311d11G (VALENZANO et al., 2006), para os átomos de carbono, e pob_TZVP (GRIMME et al., 2010), para os átomos de silício e metais de transição (Fe, Mn e Co), foram utilizadas. Entretanto, o funcional híbrido a ser empregado foi o Heyd, Scuseria e Ernzerhof (HSE06) (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003). A escolha pelo HSE06, além de esperada acurácia em semicondutores, deve-se a sua similaridade em relação ao nível B1WC, cujos resultados serão detalhados no tópico seguinte deste trabalho. No funcional HSE06, a energia de correlação-troca é denotada por (KRUKAU et al., 2006):

$$E_{xc}^{HSE06} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1-a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE} \qquad (30)$$

onde $E_x^{HF,SR}$ é o termo de troca HF de curto alcance, $E_x^{PBE,SR}$ e $E_x^{PBE,LR}$ são as componentes de curto e longo alcance do funcional de troca PBE, respectivamente, e E_c^{PBE} é a energia de correção do nível PBE. O parâmetro *mixing* a é 0,25 de acordo com a teoria da perturbação (PERDEW; ERNZERHOF; BURKE, 1996), e o parâmetro ω é o controle das interações de curto alcance, denotada por 0,206. Este parâmetro é o que diferencia o nível HSE06 do modelo anterior HSE03 (ou mesmo HSE), onde $\omega_{HF} \neq \omega_{PBE}$ para a primeira versão.

Além disso, um dos motivos para o uso do funcional HSE06 é a aplicação automática pelo código CRYSTAL da inclusão da dispersão de Grimme (GRIMME et al., 2010). As interações de dispersão, comumente chamadas de forças de dispersão de London, emergem intrinsicamente devido ao movimento de pares de átomos ou moléculas adjacentes, e possui grande influência em processos de adsorção. Deste modo, potenciais semi-empíricos têm sido utilizados para aplicar um termo de correção no cálculo DFT. A energia total do modelo DFT-D, onde D indica a inclusão da dispersão, é

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp}, \qquad (31)$$

onde E_{KS-DFT} é a energia auto-consistente do modelo Kohn-Sham no funcional utilizado, e E_{disp} é a energia do termo empírico da dispersão. Neste trabalho é utilizado a dispersão D3,

uma vez que ela considera as contribuições de dois e três corpos para computar a E_{disp}. Logo a energia de dispersão com a correção D3 (E_{disp}^{D3}) pode ser escrita como

$$E_{disp}^{D3} = -\sum_{AB}\sum_{n=6,8}\sum_{g} s_n \left(\frac{C_n^{AB}}{R_{AB,g}^{n}+f_{d,n}}\right). \quad (32)$$

C_n^{AB} são os coeficientes de dispersão de ordem *n* de determinados par de átomos AB, s_n é um fator de escala dependente do funcional, $R_{AB,g}^{n}$ é a distância internuclear dos pares AB e $f_{d,n}$ é a função de amortecimento. Esta função de amortecimento é muito importante, uma vez que ela contribui na inclusão correta da correlação de meio e longo alcance computada pelo funcional. A função de amortecimento padrão no CRYSTAL17 é a Becke-Johnson (BJ) (BECKE; JOHNSON, 2005; JOHNSON; BECKE, 2006), a qual foi aplicada neste estudo.

5.2 Critérios de otimização

Os modelos construídos neste trabalho foram otimizados em relação a energia total do sistema relaxado (coordenadas internas e parâmetros de rede), e o critério de convergência se baseou nos componentes do gradiente e deslocamentos nucleares, com tolerância em seu valor eficaz ajustado para 0,0001 e 0,0004 u.a., respectivamente. Desse modo, com o algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) (BROYDEN, 1970; FLETCHER, 1970; GOLDFARB, 1970; SHANNO, 1970) para a atualização da matriz Hessiana, os gradientes são obtidos a todo tempo que a energia total é computada. O grau de precisão das integrais bieletrônicas é dado pela palavra-chave TOLINTEG a partir dos cinco parâmetros *ITOL* (8, 8, 8, 8 e 16, neste trabalho), onde a contribuição da integral bieletrônica coulombiana e as integrais de troca HF representam os dois primeiros e três últimos parâmetros, respectivamente. Os parâmetros de integração do espaço recíproco (palavra-chave SHRINK) foram selecionados com a malha 8 x 8, onde o primeiro valor refere-se a uma grade de pontos *K* gerada pelo método Pack-Monkhorst (MONKHORST; PACK, 1976), 34 neste trabalho, e o segundo define a amostragem destes pontos de acordo com a rede de Gilat (GILAT; RAUBENHEIMER, 1966), o qual é usada no cálculo da densidade de matriz e determinação no nível de Fermi.

Para o cálculo da dopagem com MT, utilizou-se o tratamento não restrito (*spin* polarizado) pelo uso da palavra-chave UHF (*Unrestricted Hartree-Fock – UHF*, em inglês). Esta abordagem é de grande utilização em sistemas magnéticos. Na otimização dos sistemas dopados, a coordenada *z* dos metais (Fe, Mn e Co) foi deslocada em 0.5 Å, a partir da palavra-chave ATOMDISP. O deslocamento provocado foi considerado pelos resultados de outros

sistemas dopados estudados pelo grupo, onde este uso foi benéfico do ponto de vista do custo computacional e na busca pela estrutura mais estável.

5.3 Análise vibracional

As frequências harmônicas ou vibracionais foram analisadas no ponto Γ (k = 0), isto é, no centro da primeira BZ do espaço recíproco (IBZ), e obtidas pela diagonalização da matriz hessiana W. Os elementos da matriz W são as derivadas segunda da energia com respeito aos deslocamentos atômicos (u), conforme explicitado a seguir:

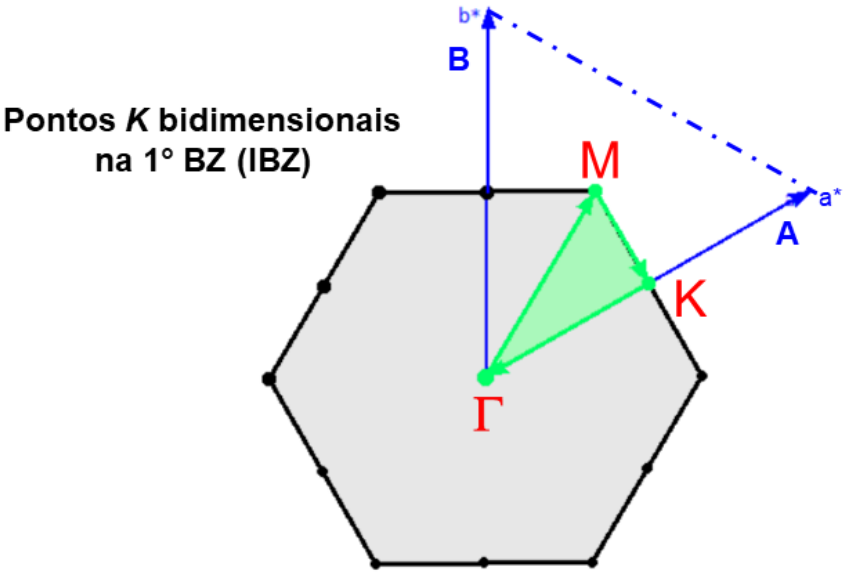
$$W_{ai,bj}^{\Gamma} = \frac{H_{ai,bj}^{0}}{\sqrt{M_a M_b}} \quad \text{com} \quad H_{ai,bj}^{0} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_{ai}^{0} \partial u_{bj}^{0}}\right), \tag{33}$$

onde os átomos a e b, de massas atômicas M_a e M_b, são deslocados na estrutura de equilíbrio, 0, nas direções Cartesianas i e j, respectivamente. Quando a matriz hessiana é diagonalizada, o programa (através da palavra-chave FREQCALC) obtém os autovalores, que já automaticamente são convertidos em unidades de frequência (cm^{-1}), e os autovetores, isto é, os modos normais do sistema estudado. Como citado anteriormente, quando um sistema apresenta frequências imaginárias, o uso da palavra-chave SCANMODE é valoroso na "limpeza" dos modos negativos.

5.4 Propriedades eletrônicas e topológicas

As propriedades eletrônicas geradas neste trabalho são de grande interesse nos resultados a serem compartilhados, uma vez que pode ser analisado o impacto da dopagem na superfície do IGP-SiC e, depois, da adsorção de gás CO. As estruturas de bandas e densidade de estados (total e projetada por orbitais) seguem as informações da amostra de pontos K na rede recíproca, aqui sendo Γ-M-K-Γ, como demonstrado na Figura 14 na representação de uma célula hexagonal qualquer. Este é o mesmo método a ser utilizado na diagonalização da matriz de Fock/KS na otimização do sistema.

Figura 14: Pontos de alta simetria na 1ª BZ para o IGP-SiC.



Fonte: do Autor.

O estudo das cargas atômicas dos elementos foi guiado através da teoria de Bader, o qual geralmente apresenta maior acurácia que análises de Mulliken ou Hirshfield e, por consequência, um elevado custo computacional. O perfil do potencial eletrostático a longo de z também foi observado neste trabalho, considerando $V(z) = \pm\infty$ a partir da aproximação de -100 a +100 a.u., equivalente ao range -53 a +53Å. Todas estas análises foram possíveis a partir da rotina *Properties* implementada no pacote CRYSTAL.

A função trabalho (*Work function – WF*, em inglês) em sólidos é intrinsecamente definida como a energia mínima necessária para remover um elétron do substrato. Conforme descrito por Lang e Kohn (1971), o trabalho mínimo para remover um elétron do metal a 0 K é quantificado por

$$WF = E_{vácuo} - \mu, \tag{34}$$

onde E_{vac} é a energia potencial eletrostática através da superfície no nível de vácuo (que é igual a zero) e μ é o potencial químico. Em baixas temperaturas, $\mu = E_F$, onde E_F é a energia de Fermi; portanto, a equação torna-se:

$$WF = E_{vácuo} - E_F. \tag{35}$$

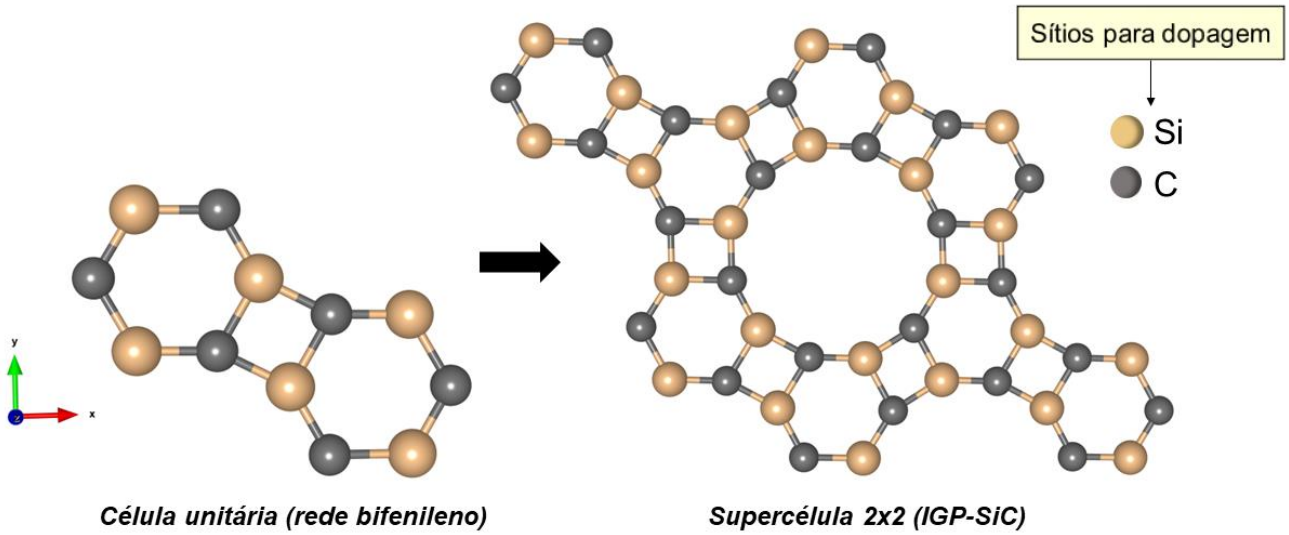
Enquanto isso, as propriedades topológicas foram calculadas por meio da teoria quântica de átomos em moléculas (*Quantum Theory of Atoms in Molecules – QTAIM*, em inglês) de Richard Bader (BADER, 1994), a qual foi estendida por Carlo Gatti para cristais em 2005

(GATTI, 2005). Nesta abordagem, a densidade eletrônica ($\rho(r)$) fornece informações importantes a respeito do caráter da ligação química. No CRYSTAL, o pacote auxiliar TOPOND (CASASSA et al., 2015; GATTI; CASASSA, 2017) permite que parâmetros topológicos nos pontos críticos (PCs) possam ser avaliados via *Properties* com o uso da palavra-chave TOPO.

5.5 Modelo de dopagem

A dopagem da superfície do IGP-SiC por átomos de Fe, Mn e Co ocorreu de forma substitucional, considerando a dopagem de apenas um MT. A partir da rede bifenileno de SiC, a supercélula 2x2 foi construída e, deste modo, a estrutura do IGP-SiC disposta de anéis dodecagonais, hexagonais e quadráticos é caracterizada, como revela a Figura 15. A partir disso, observa-se uma concentração de dopagem de aproximadamente 4,17%. Esta escolha ajuda a excluir uma interação metal-metal gerado pela dopagem e sendo mais plausível com sistemas dopados já fabricados. Uma co-dopagem ou abordagens correlatas no IGP-SiC corresponderia a uma solução sólida, o qual não é o foco do trabalho.

Figura 15: Disposição da célula unitária e supercélula (2x2) do IGP-SiC.



Fonte: do Autor.

Para avaliar qual o sítio mais favorável para a dopagem substitucional, isto é, silício ou carbono, o cálculo da energia de dopagem (E_d) foi realizado, como segue abaixo:

$$E_d = E_{MT-IGP} - E_{IGP} + E_{Si(C)} - E_{MT}, \quad (36)$$

onde E_{MT-IGP} e E_{IGP} são as energias totais do sistema MT-IGP-SiC e IGP-SiC puro, respectivamente, e $E_{Si(C)}$ e E_{MT} são as energias dos átomos isolados de silício (carbono) e dos MT (Fe, Mn e Co) em suas configurações mais estáveis, respectivamente.

Outra ferramenta de análise indicada para avaliar a estabilidade estrutural do ponto de vista químico é a energia de coesão (E_c), cuja equação abaixo indica que valores mais negativos sugere maior favorabilidade estrutural para uma possível síntese:

$$E_c = \frac{E_{folha} - \sum_i n_i E_i}{\sum_i n_i}, \tag{37}$$

onde E_{folha} é a energia total do IGP-SiC puro ou dos sistemas MT-IGP-SiC, E_i é a energia do átomo isolado i em sua configuração mais estável, e n_i é o número de átomos i presente no sistema analisado.

5.6 Propriedades geradas pela adsorção de CO

Diferentes mecanismos de análise podem ser realizados a fim de compreender a adsorção de um gás em determinada superfície. A energia de adsorção (E_{ads}) é uma destas abordagens que possui importância fundamental ao analisar a interação da molécula com o substrato. Neste trabalho, a E_{ads} pode ser calculada por

$$E_{ads}\ (CO/IGP) = \frac{1}{N}[E_{IGP+CO} - E_{IGP} - E_{CO} + E_{BSSE}] \tag{38}$$

$$E_{ads}\ (CO/MT - IGP) = \frac{1}{N}[E_{MT-IGP+CO} - E_{MT-IGP} - E_{CO} + E_{BSSE}], \tag{39}$$

onde E_{IGP+CO} e $E_{MT-IGP+CO}$ são as energias totais do CO adsorvido no IGP-SiC puro e nas superfícies MT-IGP-SiC, respectivamente, e E_{CO} a energia total da molécula de CO isolada. A E_{BSSE} refere-se à energia do erro de superposição do conjunto de base (*Basis set Superposition Error – BSSE*, em inglês), a qual foi calculada utilizando o método *Counterpoise* (CP) (VAN DUIJNEVELDT; VAN DUIJNEVELDT-VAN DE RIJDT; VAN LENTHE, 1994). Baseada na equação do trabalho de Marana, Casassa e Sambrano (2017), a BSSE pode ser calculada por:

$$E_{BSSE} = \left(E_{(folha)}^{frozen} - E_{(folha)+ghost}^{frozen}\right) + (E_{CO}^{frozen} - E_{ghost+CO}^{frozen}) + E_{dist}, \tag{40}$$

onde todas as energias referem-se a geometria das espécies separadas e bloqueadas no estado de mínimo da adsorção, aplicando ou não a função GHOST. A E_{dist} representa a energia de distorção devido a modificação estrutural com a adsorção da molécula, e é obtida através de

$$E_{dist/N} = \frac{1}{N}(E_{(folha)}^{frozen} - E_{(folha)}). \quad (41)$$

Entretanto, computar a BSSE no CRYSTAL exige o uso da palavra-chave GHOST, a qual ainda não possui implementação para correções de dispersão, exemplo do D3. Neste sentido, no presente estudo, a E_{BSSE} é obtida utilizando o funcional HSE06 sem correção de Grimme.

Visando um possível uso das folhas dopadas como sensores, fatores como sensibilidade, sensitividade, e reusabilidade são critérios indispensáveis. Portanto, em estruturas semicondutoras, a modificação da energia de *band gap* (E_{gap}) reflete na alteração da condutividade do sensor, que pode ser descrita utilizando

$$\sigma \propto \exp\left(\frac{-E_{gap}}{2KT}\right) \quad (42)$$

onde σ é a condutividade elétrica do material, K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema. Outro parâmetro essencial para um bom sensor de gás é a sensitividade (S), a qual é intimamente relacionada a variação da resistência elétrica, do ponto de vista experimental(BHATI et al., 2018; KHUDHER; ABD, 2021), como segue abaixo:

$$S = \frac{|R_{gas} - R_{ar}|}{R_{ar}}. \quad (43)$$

Na Equação (43), R_{gas} e R_{ar} correspondem às resistências do gás e do ar, respectivamente. Contudo, utilizando a conhecida oposição entre R e σ, podemos associar as Equações (42) e (43) para formular um parâmetro de sensitividade para estudos de simulação computacional. Como explicitado no estudo de Xia et al. (2021), as equações abaixo ajudam a relacionar a variação do *band gap* com a sensitividade do sensor:

$$S = \frac{\left|\left(\frac{1}{\sigma_{Folha+gas}} - \frac{1}{\sigma_{Folha}}\right)\right|}{\frac{1}{\sigma_{Folha}}} \quad (44)$$

$$S = exp\left|\left[\frac{(E_{gap}(Folha+gas) - E_{gap}(Folha))}{2KT}\right]\right| - 1. \quad (45)$$

O tempo de recuperação (τ) do sensor também foi avaliado, medida amplamente utilizada para mensurar a reutilidade daquele substrato, sendo obtido via a seguinte equação

$$\tau = v_0^{-1} e^{-E_{ads}/KT} \quad (46)$$

sendo v_0 a frequência teste, E_{ads} a energia de adsorção, e K e T representam a constante de Boltzmann e a temperatura termodinâmica, respectivamente.

5.7 Simulações de dinâmica molecular *ab-initio*

As simulações AIMD foram conduzidas com o auxílio dos programas CP2K e CRYSTAL23. Por meio do módulo QUICKSTEP (VANDEVONDELE et al., 2005), implementado no CP2K, as dinâmicas foram realizadas com o *ensemble* NVT em conjunto com o termostato de Nosé-Hoover, a fim de avaliar a estabilidade térmica das superfícies estudadas. O tempo total da simulação foi de 2000fs, ou 2ps, sendo utilizado um passo temporal (ou *timestep*) de 0,5fs para todas as dinâmicas. No caso da estrutura não modificada, a temperatura foi fixada em 500K, e para as demais configurações em temperatura ambiente, 300K.

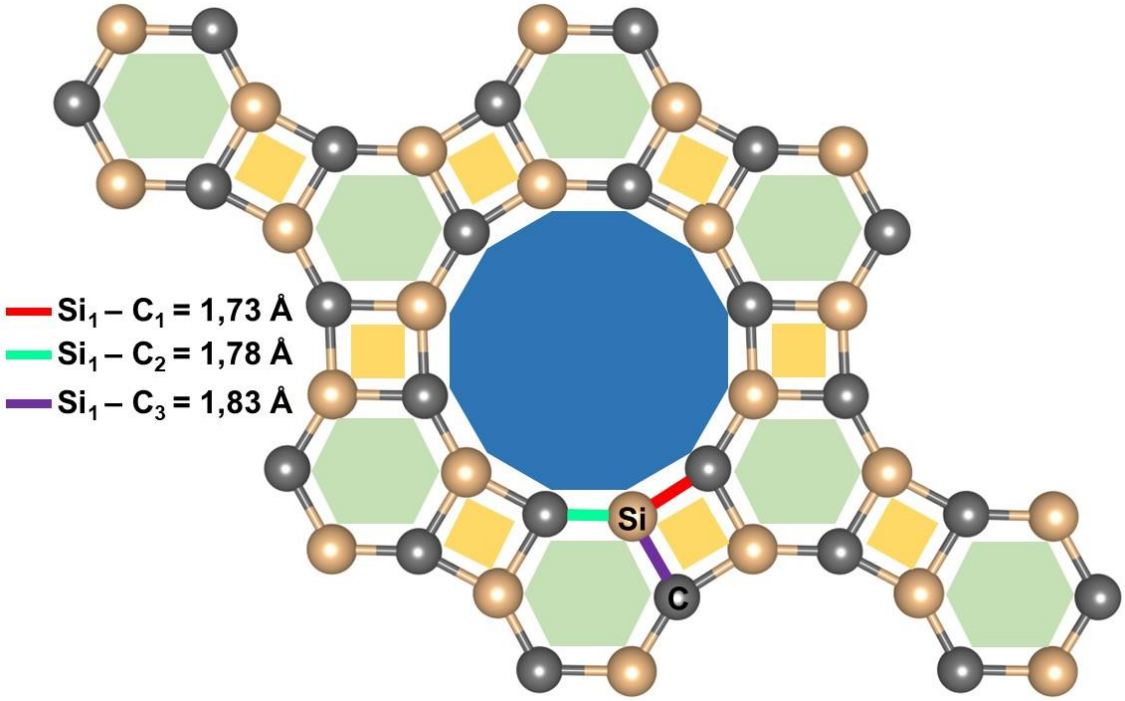
Como a versão 23 do CRYSTAL utilizada nos cálculos AIMD deste trabalho se trata de uma versão em desenvolvimento, cedida em colaboração com os desenvolvedores do programa na Universidade de Torino (UNITO) quando realizado o estágio de pesquisa, o custo computacional é alto e torna-se difícil de conduzir simulações de sistemas com maior nível de complexidade. Deste modo, a simulação da estrutura não modificada do IGP-SiC deu-se em sua rede de bifenileno (célula unitária) à 500K durante 2ps de dinâmica e passo de 0,5fs, utilizando o *ensemble* NVT e termostato de Nosé-Hoover, conforme o nível aplicado com o programa CP2K. Na dinâmica da molécula de CO na superfície do IGP-SiC, os mesmos parâmetros foram introduzidos, porém com temperatura fixa em 300K, e supercélula 2x2.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 IGP-SiC puro

O IGP-SiC pertence ao grupo de simetria *P6/m* (no. 175) com parâmetros de rede otimizados $a = b = 8{,}36$ Å, os quais são similares ao reportado no primeiro estudo desta estrutura utilizando o nível B1WC ($a = b = 8{,}35$ Å) (MARTINS et al., 2021). Em relação ao GP e IGP-SiC, este valor representa uma expansão e contração da rede de 25 e 21%, respectivamente, comportamento esperado pela razão atômica Si/C. Além disso, a composição da estrutura por anéis dodecagonais, hexagonais e quadráticos, como visualizado na Figura 16, gera três comprimentos de ligação distintos: Si_1-C_1 (L1) = 1,73 Å, Si_1-C_2 (L2) = 1,78 Å e Si_1-C_3 (L3) = 1,83 Å. O valor médio destas ligações (1,78 Å) é equivalente a estrutura de SiC análoga ao grafeno (g-SiC) obtida pelo funcional HSE06.

Figura 16: Estrutura do IGP-SiC com seus respectivos comprimentos de ligação.



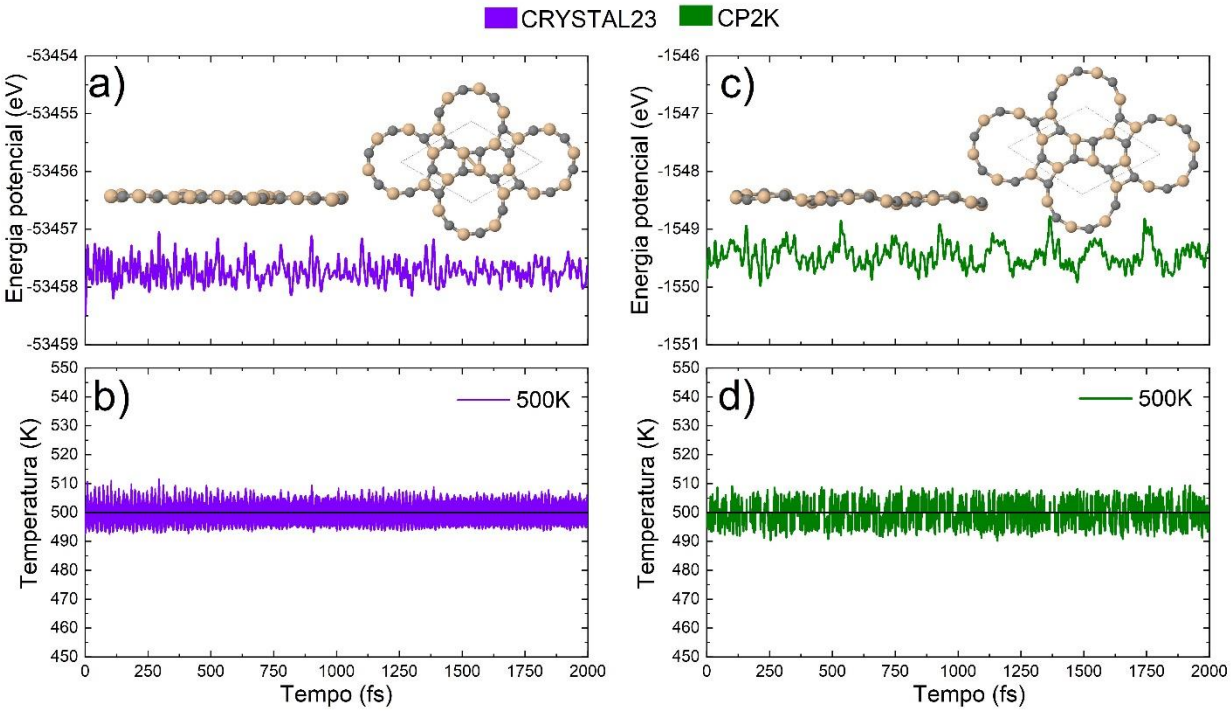
Fonte: do Autor.

Aplicando a mesma metodologia no primeiro estudo (MARTINS et al., 2021) que levou a escolha do nível B1WC, isto é, avaliando dados estruturais e eletrônicos para o *bulk* de SiC na fase wurtzita (2H-SiC) e comparando os valores teóricos com a literatura experimental, o funcional híbrido HSE06 mostra-se adequado para descrever a estrutura do IGP-SiC, em concordância com os valores acima expostos acerca dos parâmetros estruturais e comprimentos de ligação.

A estabilidade térmica do IGP-SiC foi primeiramente investigada em sua proposição usando o programa DFTB+ a partir do termostato de Berendsen, o qual estabelece que o IGP-SiC não possui ruptura estrutural até 2100K. A fim de estabelecer comparações entre duas diferentes abordagens de simulações AIMD (CP2K e CRYSTAL23), o IGP-SiC foi representado pela sua célula unitária (rede bifenileno) e submetido à 500K. A Figura 17 revela o comportamento da energia potencial e da temperatura em função do tempo de simulação (2ps).

Adotando o programa CRYSTAL23, o IGP-SiC mantém sua planaridade e geometria, uma vez que não há ligações quebradas ou distorção de rede, e sua estabilidade pode ser confirmada com a pequena flutuação da energia potencial (Figura 17ª). Além disso, as mudanças na temperatura fixa (500K) são quase insignificantes utilizando o conjunto canônico NVT, em torno de 2% (ver Figura 17b). Portanto, numa primeira etapa da análise, é demonstrado com sucesso que o IGP-SiC é termicamente estável na abordagem AIMD recentemente implementada no ambiente do CRYSTAL23. Porém, mesmo considerando apenas 12 átomos (célula unitária) para realizar as simulações, foram gastas 928,8 horas de tempo de CPU, o que é um alto custo computacional comparado com outras implementações *ab initio*, e se torna problemático (em questão de tempo gasto) para grandes sistemas, como já explanado anteriormente.

Figura 17: Simulações de dinâmica molecular *ab-initio* (AIMD) para o IGP-SiC em 500K utilizando os programas **(a,b)** CRYSTAL23 e **(c,d)** CP2K.



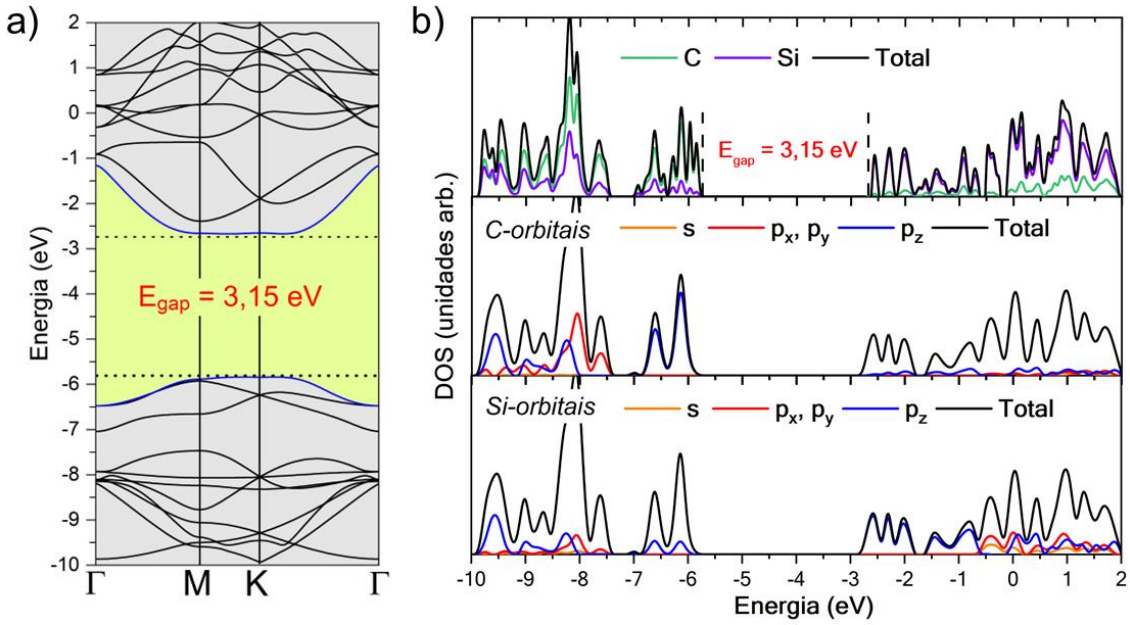
Fonte: do Autor.

Por outro lado, o IGP-SiC analisado com o pacote CP2K (Figuras 18c e d), demanda 36,4 horas de custo de CPU. Podemos observar uma flutuação de energia potencial maior durante todo o tempo de simulação do que a observada usando o código CRYSTAL e, consequentemente, uma energia total do sistema maior. No entanto, as Figuras 18c e d confirmam a estabilidade térmica do IGP-SiC, uma vez que não relata qualquer distorção estrutural significativa e ligações quebradas. Ao contrário da simulação AIMD realizada no CRYSTAL, a monocamada de IGP-SiC não é perfeitamente plana em 500K quando o pacote CP2K é considerado. Um fato importante a ser mencionado é o controle de temperatura no código CP2K, que foi aplicado aqui com a palavra-chave TEMP_TOL definida como 10, ou seja, o desvio máximo de temperatura foi de 10K. Por fim, a Figura 18 ajuda a ilustrar como a simulação do AIMD pode ser dependente do pacote selecionado, bem como dos parâmetros de simulação e demais procedimentos que envolvem a avaliação do campo de força.

As propriedades eletrônicas do IGP-SiC também estão sendo descritas neste estudo. Como revela a Figura 18a, a energia de *band gap* do material é de 3,15 eV com transição indireta, similar ao valor de 3,22 eV relatado para o nível do primeiro trabalho de Martins et al. (2021). A transição eletrônica entre os pontos *K* e *M* do topo e mínimo das bandas de valência (BV) e condução (BC) do IGP-SiC, respectivamente, está de acordo com outras estruturas

baseadas em SiC análogas ao grafeno (g-SiC) (CHABI; KADEL, 2020; MIRÓ; AUDIFFRED; HEINE, 2014) e nanotubos de carbono (SiCNTs) (ALFIERI; KIMOTO, 2010). No caso do IGP-SiC, as bandas presentes nas bordas das regiões de excitação eletrônicas são planares, apontando para uma massa efetiva do elétron mais pesada e, portanto, uma menor dispersão. A densidade de estados projetada também foi registrada (ver Figura 18b), de modo a analisar separadamente a contribuição dos orbitais C e Si do IGP-SiC. De um ponto inicial, estabelece a contribuição principal dos orbitais de carbono para a região abaixo do nível de Fermi, e maior prevalência dos orbitais de silício na BC. A contribuição dos orbitais C_p_z e Si_p_z no topo da BV e mínimo da BC é o maior descritor das propriedades eletrônicas originadas no IGP-SiC, o que caracteriza a planaridade da estrutura com uma hibridização do tipo sp^2.

Figura 18: a) Estrutura de bandas e **b)** densidade de estados projetada do IGP-SiC.



Fonte: do Autor.

6.2 IGP-SiC dopado com MT (Fe, Mn e Co)

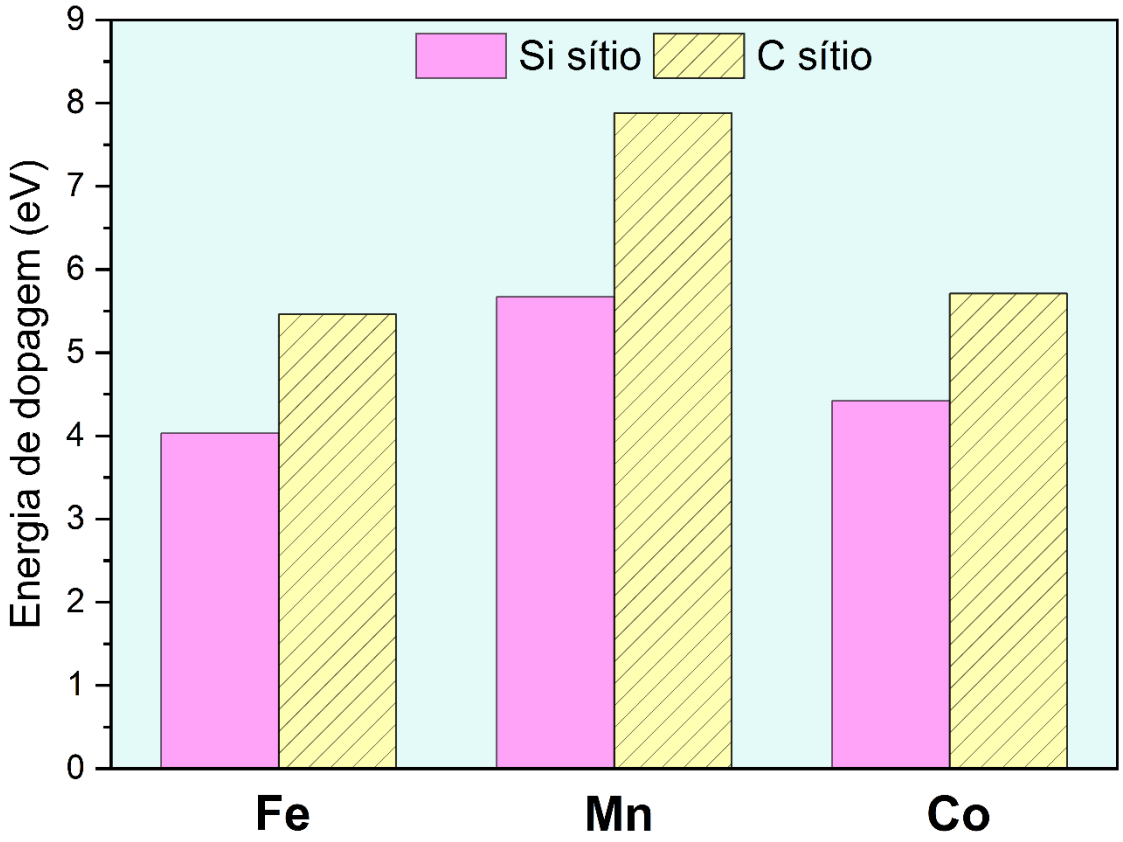
6.2.1 Análise da dopagem e estabilidade estrutural

A estratégia de dopagem executada neste trabalho está associada à introdução de um único dopante de MT (Fe, Mn e Co) no IGP-SiC (supercélula 2 x 2), na qual um único átomo de C ou Si é substituído pelo metal. Esta escolha ajuda a excluir uma interação metal-metal com dopagem e é mais plausível com sistemas dopados já fabricados. Visando a busca de condições experimentais favoráveis para as folhas de IGP-SiC dopadas com MT, a energia de dopagem foi considerada para cada sistema utilizando a Equação (36). Como esperado, devido ao raio

atômico comparável, os átomos de Fe, Mn e Co são mais indicados para substituir um átomo de Si do que C, o que reduz a distorção da rede.

De fato, como representado na Figura 19, os valores de energia de dopagem para os MTs no sítio de Si são 4,03 eV, 5,67 eV e 4,42 eV para as folhas de IGP-SiC dopadas com Fe, Mn e Co, respectivamente. Estes são menores que 5,46 eV (Fe), 7,88 eV (Mn) e 5,71 eV (Co) observados quando a dopagem ocorre no átomo de C e, portanto, mais favoráveis em termos energéticos. A tendência acima mencionada concorda com os relatos da literatura sobre dopagem com MT no g-SiC (LUO; SHEN; YIN, 2017; MAJID et al., 2020), SiCNTs (ROOHI; ARDEHJANI, 2022) e *nanocages* de SiC (GOUDARZIAFSHAR et al., 2018), porém registrando uma menor estabilidade energética. Todos os resultados apontam para um processo endotérmico e a preferência do átomo de MT substituir o sítio Si, com ordem de estabilidade de formação de Fe > Co > Mn.

Figura 19: Energia de dopagem para as folhas de IGP-SiC dopadas com MT (Fe, Mn e Co) a partir da substituição de 1 átomo de Si ou C.

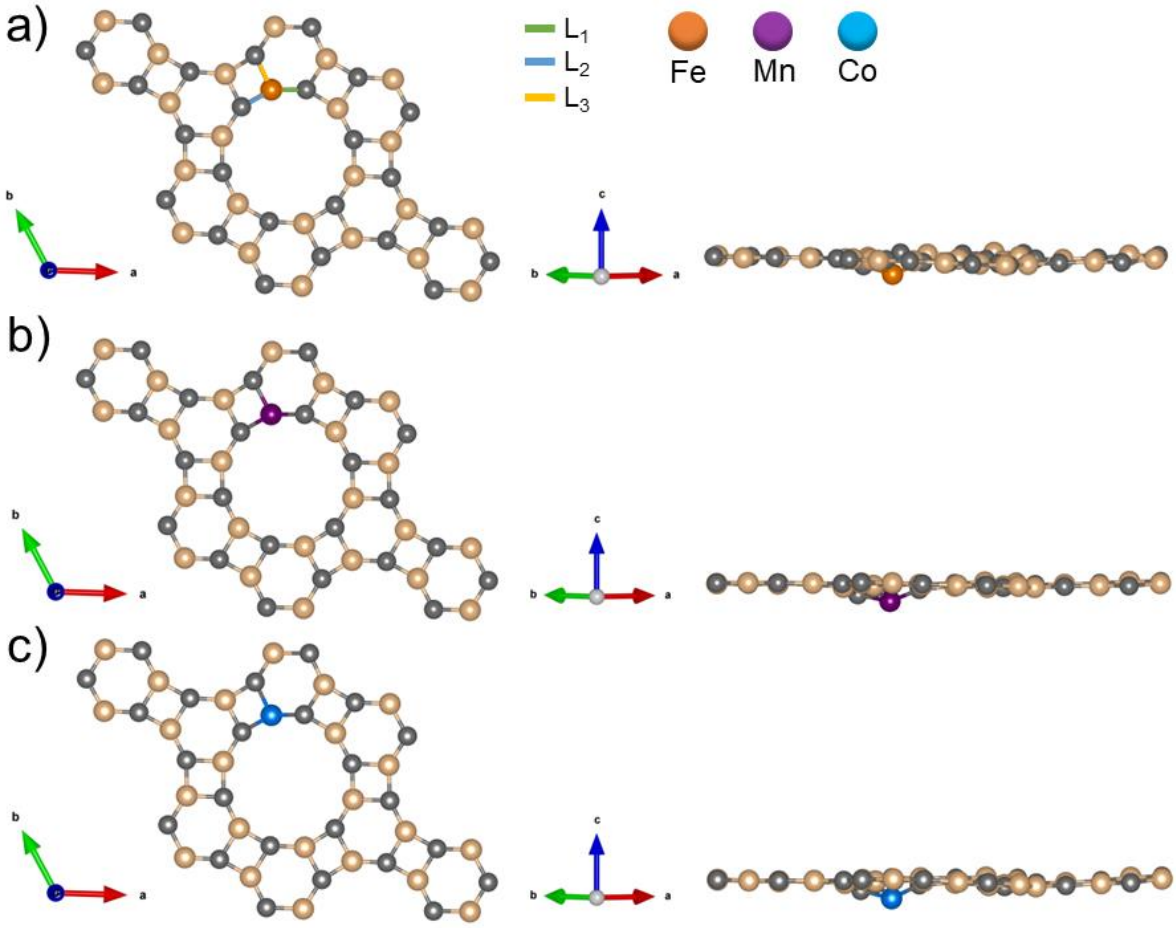


Fonte: do Autor.

A visualização superior e lateral das folhas de IGP-SiC dopadas com Fe, Mn e Co podem ser encontradas na Figura 20. Como sugere a vista lateral de todas as imagens, a configuração

planar das estruturas de SiC não é mantida quando os dopantes são introduzidos na rede. Uma razão para isso são os novos comprimentos de ligação induzidos pela dopagem, listados na Tabela 1. As distâncias médias de ligação de Fe-C (1,88 Å), Mn-C (1,86 Å) e Co-C (1,84 Å) representam uma expansão de 5,6%, 4,5% e 3,4% respectivamente em comparação com 1,78 Å calculado para a ligação Si-C. Em vez disso, a distância MT-C no g-SiC é de cerca de ~1,80 Å, conforme relatado por Luo et al. (2017). Depois disso, surge um efeito de *buckling* (Δ) devido à queda de simetria da estrutura com a dopagem. Desse modo, valores de 0,81 Å, 0,94 Å e 1,11 Å são reportados para as folhas de Fe, Mn e Co-IGP-SiC, respectivamente, que são semelhantes aos parâmetros de *buckling* de tradicionais materiais 2D "enrugados" de forma intrínseca, como o siliceno (Δ = 0,84 Å) (ENRIQUEZ et al., 2012) e germaneno (Δ = 0,64 Å) (CAHANGIROV et al., 2009).

Figura 20: Visualização do topo e lateral das folhas de **a)** Fe-, **b)** Mn- e **c)** Co-IGP-SiC.



Fonte: do Autor.

As energias de coesão das folhas MT-IGP-SiC também foram computadas para melhor compreender a estabilidade química desses sistemas. Pela equação (37), valores mais negativos de E_c sugerem uma estrutura energeticamente mais estável. A energia coesiva do IGP-SiC é

calculada em -5,94 eV/átomo. Por outro lado, as folhas de Fe, Mn e Co-IGP-SiC possuem -5,86 eV/átomo, -5,83 eV/átomo e -5,85 eV/átomo, respectivamente, indicando uma pequena redução na estabilidade química do IGP-SiC quando ocorre a dopagem. Portanto, do ponto de vista estrutural, a substituição do átomo de Si pelo dopante de MT não impacta significativamente este tipo de análise, conforme apontado pelos valores semelhantes de E_c. Finalmente, é possível sinalizar que todos os sistemas TM-IGP-SiC são energeticamente favoráveis pela magnitude de suas respectivas E_c (HESS, 2021).

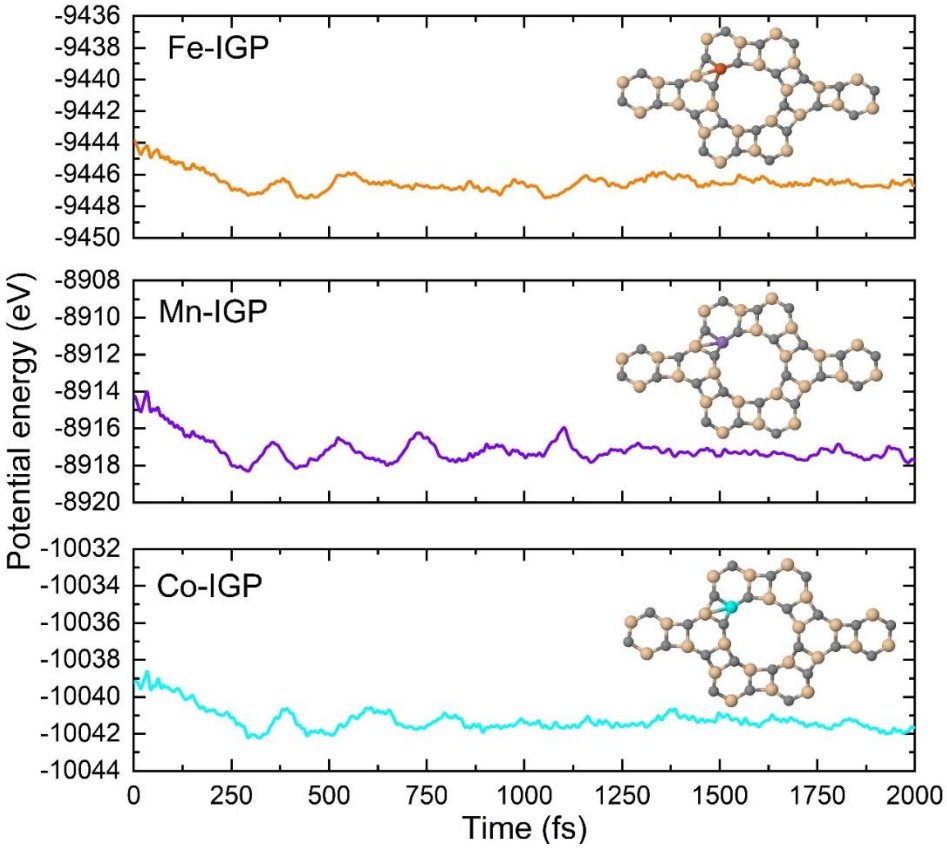
Tabela 1: Comprimentos de ligação (L1, L2 e L3), altura do *buckling* (Δ) e energia de coesão (E_c).

	L1 (Å)	L2 (Å)	L3 (Å)	Δ (Å)	E_c (eV/atom)
IGP-SiC	1,73	1,78	1,83	-	-5,94
Fe-IGP-SiC	1,86	1,87	1,91	0,81	-5,86
Mn-IGP-SiC	1,82	1,85	1,92	0,94	-5,83
Co-IGP-SiC	1,81	1,83	1,88	1,11	-5,85

Fonte: do Autor.

A Figura 21 revela os resultados das simulações de AIMD realizadas com o programa CP2K para as folhas de MT-IGP-SiC. Observa-se uma pequena instabilidade no gráfico de perfil energético ao início da simulação, que é mitigada com a evolução do tempo (em torno de 0,25ps). Além disso, nota-se que não há ligações quebradas na estrutura ou distorções significativas causadas pela dopagem com MT. Portanto, quando submetido à 300K, confirma-se a estabilidade térmica para as estruturas de Fe, Mn e Co-IGP-SiC em 2ps.

Figura 21: Evolução da energia potencial em relação ao tempo de simulação AIMD, em 300K, para as folhas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC.



Fonte: do Autor.

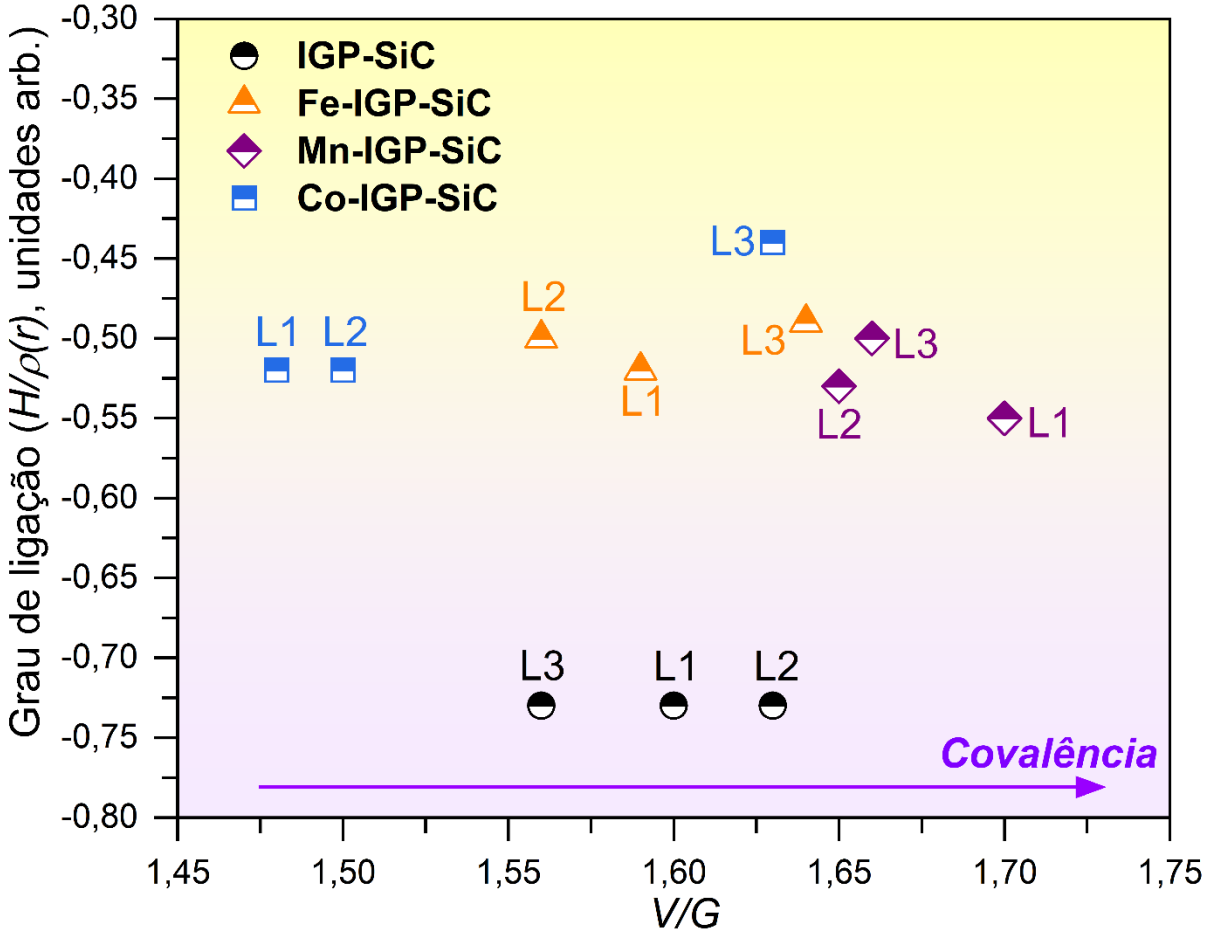
6.2.2 Propriedades topológicas, eletrônicas e magnéticas

O efeito dos átomos de MT no caráter de ligação química do IGP-SiC também foi estudado. Aplicando a abordagem QTAIMC, o gráfico do grau de ligação (razão H/ρ®) vs V/G (ver Figura 22) foi plotado visando avaliar como a mudança nos comprimentos de ligação L1, L2 e L3 do IGP-SiC impacta na densidade eletrônica. Em geral, o IGP-SiC puro tem tendência transitória com natureza covalente incipiente, guiada pelos valores negativos de H/ρ® e razão V/G entre 1 e 2, onde as ligações entre os anéis (L1 e L2) são ligeiramente mais fortes que L3. Quando ocorre a dopagem com o MT, o acúmulo de carga nos dopantes reorganiza as interações no sistema e, portanto, o GL é afetado e seus valores diminuem.

Além disso, as ligações L1 e L2 nas interações Co-C assumem uma relação V/G mais baixa do que o IGP-SiC puro. Ainda na medida V/G, o Fe-IGP-SiC apresenta tendência semelhante à folha não dopada, apesar do maior valor para a ligação dentro do anel (L3). Diferentemente, todas as ligações Mn-C são mais fortes que as ligações Si-C tendo em vista as energias V e G, indicando uma tendência a serem mais covalentes. Finalmente, não é difícil ver que a dopagem com MT e o fator de *buckling* gerado por esta, modificam o caráter da ligação

química, induzindo uma maior robustez na ligação dentro do anel, L3, do que a observada para o IGP-SiC planar.

Figura 22: Grau de ligação (GL) *vs* razão *V/G* das ligações L1, L2 e L3 das folhas de IGP-SiC e Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC.

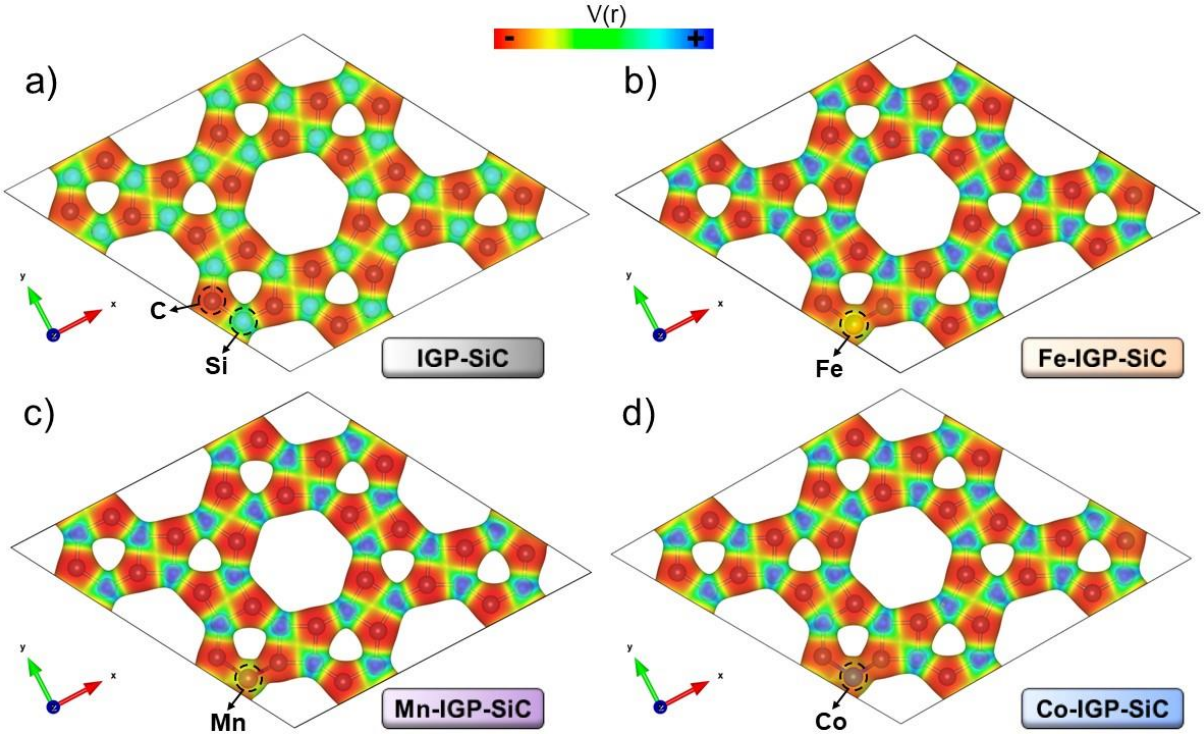


Fonte: do Autor.

A fim de obter informações detalhadas sobre a influência dos dopantes TM na densidade de carga do IGP-SiC, as isosuperfícies do potencial eletrostático foram plotadas, como visto na Figura 23. Como mencionado, as ligações Si-C do IGP-SiC (ver Figura 23ª) pode ser reconhecido com uma tendência transitória, onde a transferência de carga ocorre do Si (+0,51e) para C (-0,51e-), e há uma competição entre o caráter iônico e covalente pela dominância da interação. Por outro lado, todos os dopantes redistribuem a densidade de carga em torno da nanofolha IGP-SiC. Agora, os centros de Si atuam como uma região depletiva em maior magnitude, razão induzida pelas fortes ligações TM-C. Conforme observado na Tabela 2, a análise de Bader indica valores de carga (Q) de +0,52e (Fe), +0,71e (Mn) e +0,28e (Co). Ao analisar as cargas dos átomos de carbono vizinhos, ou seja, das ligações L1, L2 e L3, podemos observar comportamentos distintos para cada sistema dopado. Para Fe- e Co-IGP-SiC, os

átomos de carbono tornam-se mais positivos e os metais (especialmente Co) aceitam carga das outras espécies. Pelo contrário, a transferência do dopante Mn carrega em grande quantidade para os centros de carbono circundantes. Estes resultados estão de acordo com a covalência incipiente destacada na Figura 22.

Figura 23: Mapas de potencial eletrostático (nível de isosuperfície = 0,05 Å^{-3}) para o a) IGP-SiC e b) Fe-, c) Mn- e d) Co-IGP-SiC.



Fonte: do Autor.

Para avaliar o magnetismo nas folhas de MT-IGP-SiC, os momentos magnéticos (M) dos átomos de MT e da nanofolha dopada foram calculados e listados na Tabela 2. Como observado, todas as folhas de MT-IGP-SiC são magnéticas. Considerando o princípio de exclusão de Pauli, os momentos magnéticos do Fe, Mn e Co devem ser inteiros 4, 5 e 3μ_B, respectivamente. Porém, encontram-se valores fracionários de M para todos os dopantes, sendo 3,13μ_B (Fe), -1,15μ_B (Mn) e 0,75μ_B (Co), que afetam drasticamente o comportamento magnético das folhas. Como demonstrado pelos valores de M_{Total}, o principal fator para induzir o magnetismo se origina dos átomos de MT em função de seus elétrons desemparelhados nos orbitais *3d*, e os átomos circundantes não afetam muito os momentos magnéticos totais, como esperado pelo caráter não-magnético do IGP-SiC puro. Os átomos de Fe e Co possuem momentos magnéticos locais positivos e, portanto, o spin se direciona ao canal de spin alpha

(maioria). De modo contrário, o momento magnético negativo do Mn indica uma orientação maior do canal spin beta (minoritário).

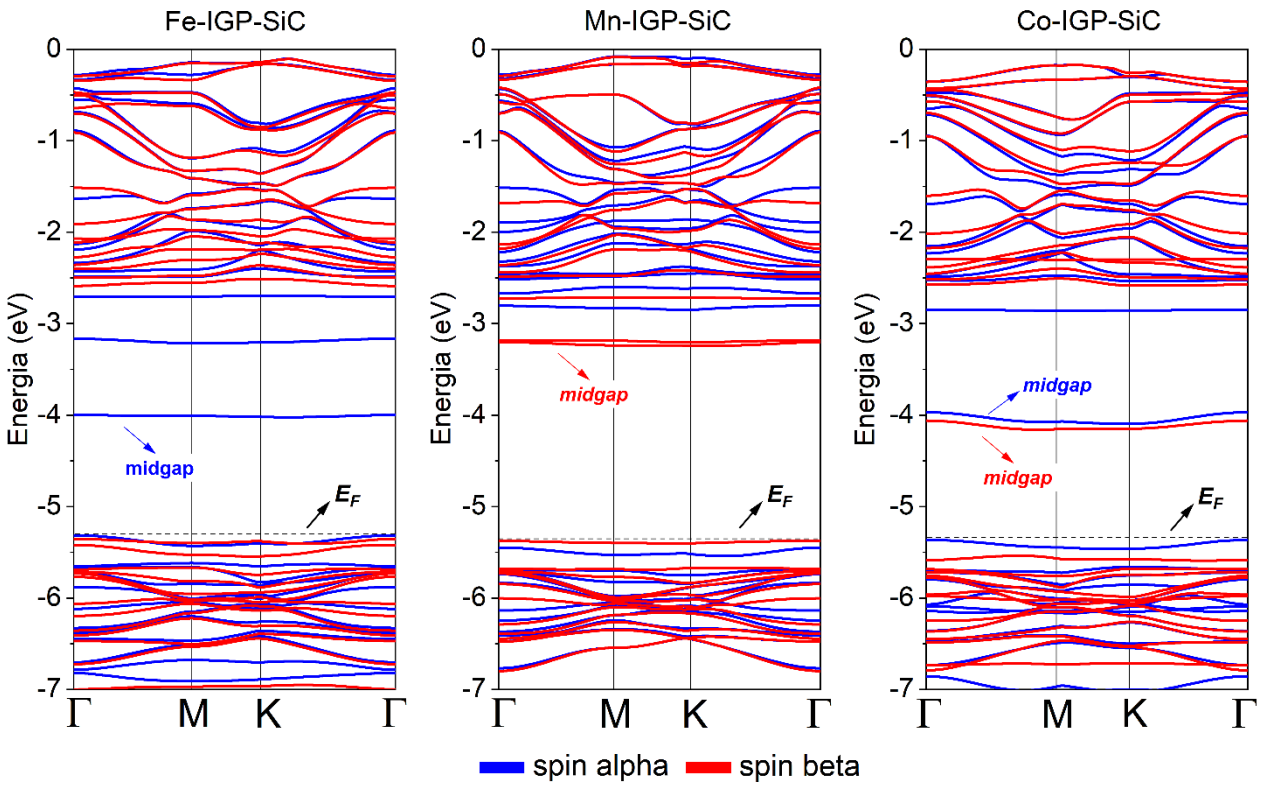
Tabela 2: Cargas de Bader (Q), em e-, momento magnético (M), em μ_b, e energia de *band gap* (E_{gap}), em eV para as folhas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC.

Sistema	Q_{TM}	$Q_{C(L1)}$	$Q_{C(L2)}$	$Q_{C(L3)}$	M		E_{gap}	
					M_{Total}	M_{TM}	spin α	spin β
Fe-IGP-SiC	+0,52	-0,52	-0,60	-0,44	3,99	3,13	1,27	2,75
Mn-IGP-SiC	+0,71	-0,48	-0,56	-0,39	-0,98	-1,15	2,58	2,10
Co-IGP-SiC	+0,28	-0,47	-0,54	-0,39	1,00	0,75	1,23	1,35

Fonte: do Autor.

As estruturas de bandas spin polarizadas das folhas de MT-IGP-SiC são apresentadas na Figura 24. Em razão dos momentos magnéticos dos átomos de MT, as estruturas de bandas são spin-assimétricas e, desse modo, os canais spin alpha e beta emergem. Novos estados planos de *mid-gap* aparecem para todos os dopantes acima do nível de Fermi, o que reduz significativamente a E_{gap} do IGP-SiC. Além disso, estes estados podem atuar como um centro de captura ou recombinação eletrônica (BARKHOUSE et al., 2008). Consequentemente, a energia de *band gap* para os canais spin alpha e (beta) de Fe, Mn e Co-IGP-SiC são 1,27 (2,75 eV), 2,58 (2,10 eV) e 1,23 (1,35 eV), respectivamente, diminuindo muito o grande *gap* do IGP-SiC puro (3,15 eV). Como esperado pelos momentos magnéticos do Fe e Co, estes dopantes no IGP-SiC provocam uma grande contribuição originada do spin apha (maioria). Pelo contrário, o canal spin beta é mais proeminente no Mn-IGP-SiC, como indicado pelo momento magnético negativo do Mn.

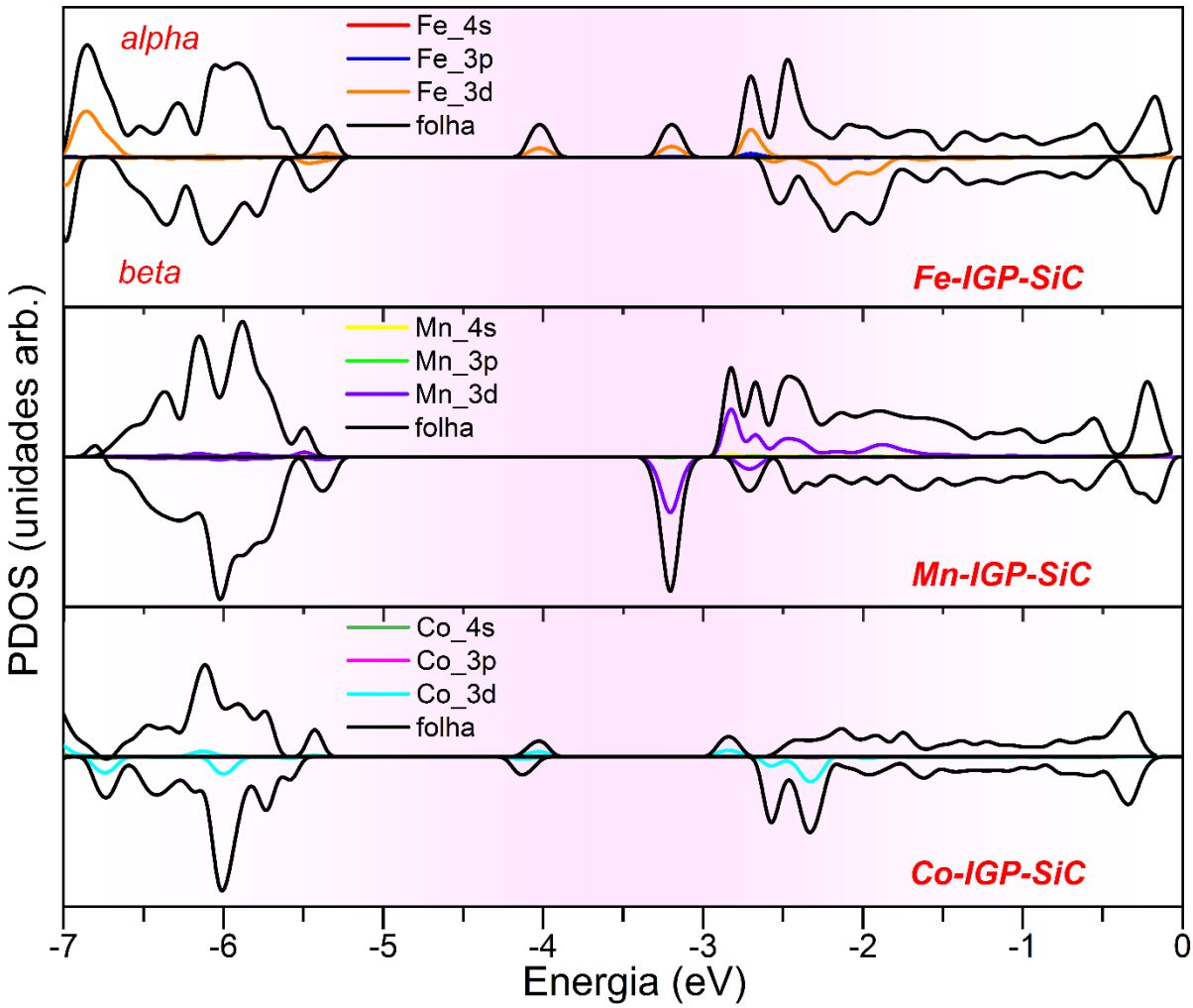
Figura 24: Estruturas de bandas spin polarizadas das folhas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC, onde E_F denota a energia de Fermi.



Fonte: do Autor.

As densidades de estados projetada (PDOS) de todos dopantes MT (Fe, Mn e Co) no IGP-SiC são representadas na Figura 25. De forma inicial, observa-se que há uma competição entre os dois canais de spin (alpha e beta) em torno do nível de Fermi para o Fe-IGP-SiC. Nesta região, o spin alpha tem uma magnitude significativa para o sistema Co-IGP-SiC. No entanto, no Mn-IGP-SiC, o canal apresenta contribuição mais significativa próximo do nível de Fermi do que o spin alpha, corroborando com a análise dos estados magnéticos do Mn. Os picos intermediários na PDOS são originados por meio do efeito dos átomos de TM nas propriedades eletrônicas do IGP-SiC, especificamente oriundos dos orbitais *3d*, como esperado. A principal contribuição do mínimo da banda de condução (*Conduction Band Minimum – CBM*, em inglês) também é um resultados dos orbitais 3d dos átomos de TM, onde os estados eletrônicos procedem do canal alpha para todos os dopantes analisados. Conforme visualizado na figura, não há participação significativa dos orbitais *Fe-4s* e *Fe-3p*, *Mn-4s* e *Mn-3p*, e *Co-4s* e *Co-3p* nas propriedades eletrônicas das folhas MT-IGP-SiC .

Figura 25: Densidade de estados projetada (PDOS) para as folhas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC.

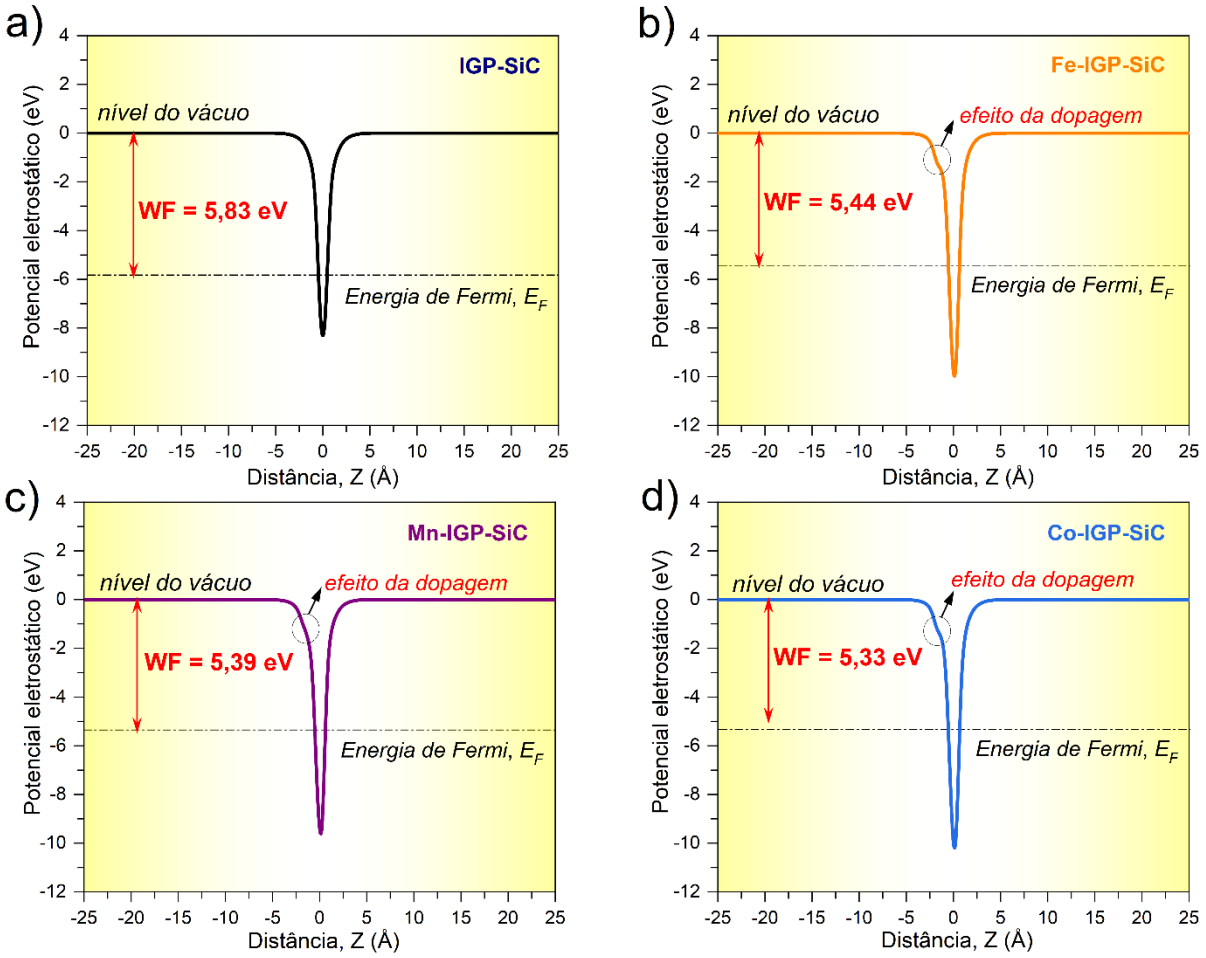


Fonte: do Autor.

O desenvolvimento de novos dispositivos tem considerado a função trabalho (WF) como uma ferramenta de grande importância, uma vez que tal valor impacta a reatividade superficial de determinado material, alterando as características ópticas e de emissão de um semicondutor (KIM; KIM, 2021). O WF do IGP-SiC puro é 5,83 eV, superior aos valores relatados de 5,06 eV e 4,67 eV para g-SiC (ZHAO et al., 2020) e SiCNTs (SOLTANI; PEYGHAN; BAGHERI, 2013), respectivamente. Quando ocorre a dopagem na superfície do IGP-SiC, a WF decresce e atinge valores de 5,44, 5,39 e 5,33 eV para os sistemas com Fe, Mn e Co, respectivamente (conforme verificado na Figura 26 pelos perfis de potencial eletrostático). Os potenciais eletrostáticos médios planares do IGP-SiC puro e MT-IGP-SiC ao longo da distância z foram calculados considerando V (z) = ± ∞. Eles demonstraram que a dopagem com MT induz um comportamento assimétrico no gráfico em razão dos átomos de

Fe, Mn e Co não estarem no mesmo plano da folha. Em vez disso, a estrutura original é simétrica em torno de z = 0. A diminuição na medida de WF é consistente com relatos sobre a dopagem substitucional no grafeno (GHOLIZADEH; YU, 2014) e na monocamada B_4C_3 (ISA KHAN et al., 2024). Como os valores mais baixos de WF orientam a reatividade superficial das estruturas, os resultados indicam que a dopagem com MT atua como um regulador das propriedades eletrônicas do IGP-SiC e cria um sítio ativo com reatividade adequada. Agora, o sítio de MT pode ser um local interessante na folha para interagir com metais ou moléculas visando aplicações de armazenamento de energia e detecção de gás. Além disso, espera-se que o desempenho dos dispositivos semicondutores seja melhorado através do controle do WF, aumentando a eficiência de injeção de portadores necessária para diodos emissores de luz e transistores, por exemplo.

Figura 26: Potencial eletrostático planar (V(z) = ± ∞) da folha de **a)** IGP-SiC e **b)** Fe-, **c)** Mn- e **d)** Co-IGP-SiC.



Fonte: do Autor.

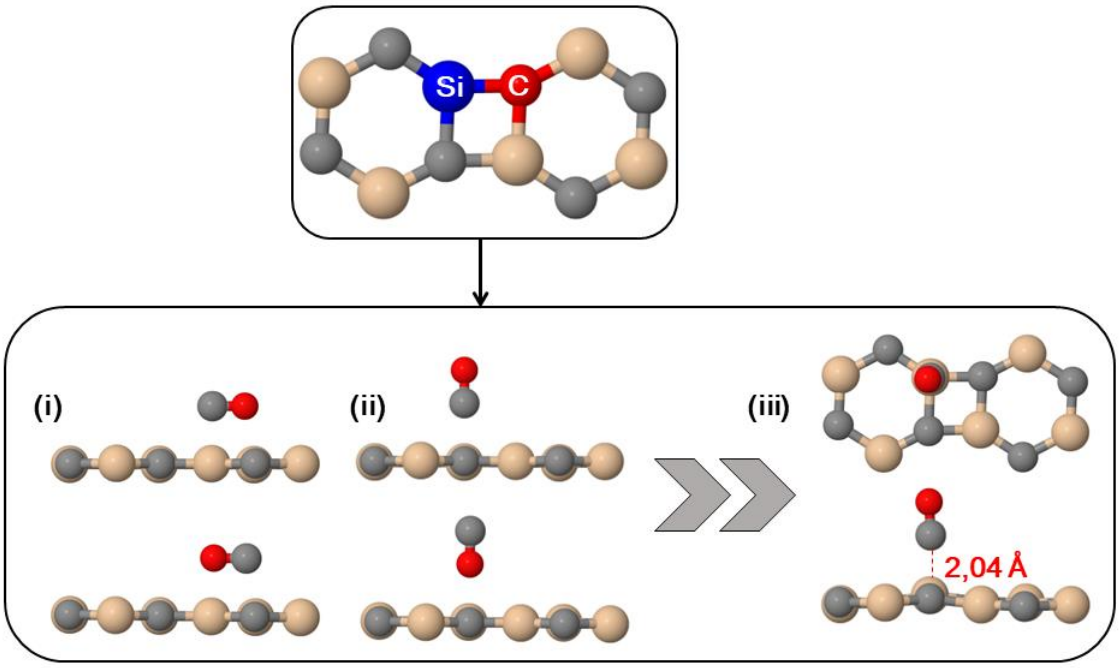
6.3 Propriedades da adsorção de CO

6.3.1 Caso de única molécula

6.3.1.1 IGP-SiC

As primeiras análises da adsorção de CO foram realizadas no IGP-SiC puro. Como ilustrado na Figura 27, este estudo considerou diferentes abordagens de adsorção; acima dos átomos de Si e C, e nas configurações paralela (∥) e perpendicular (⊥), e pela orientação de ligação através do C ou O da molécula. É denotada a célula unitária na Figura 27 apenas por méritos de visualização, uma vez que os cálculos da adsorção procederam na supercélula (2x2) de 48 átomos. O silício foi o sítio mais estável com uma distância de ligação mínima (Si-C_{CO}) de 2,04 Å, a partir da configuração perpendicular orientada pelo átomo de carbono. A configuração mais favorável aqui reportada encontra similaridade nos estudos de adsorção de CO no g-SiC (ZHAO et al., 2020).

Figura 27: Esquematização do processo de adsorção de CO com diferentes orientações e arranjos nos sítios disponíveis do IGP-SiC.



Fonte: do Autor.

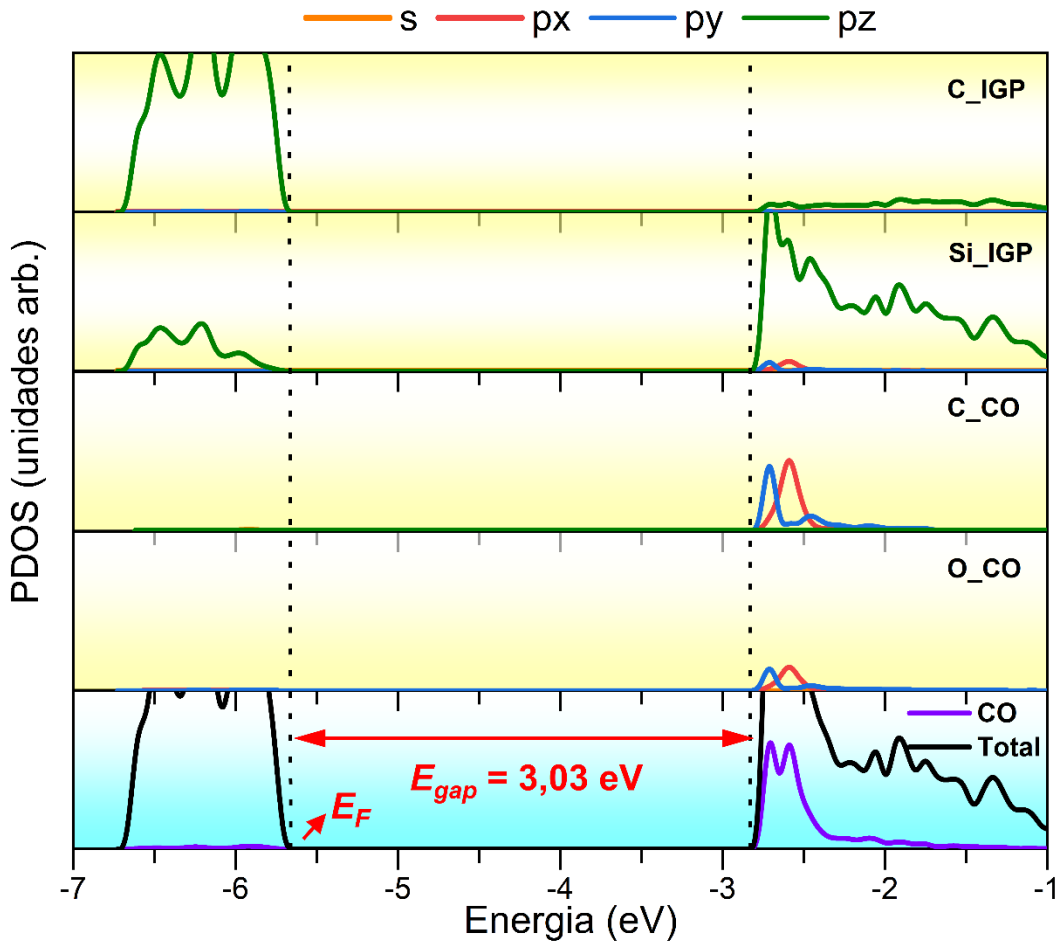
A adsorção de CO no IGP-SiC possui E_{ads} = -0,12eV, portanto uma reação exotérmica, requisito desejável para aplicações em detecção de gases. Essa adsorção modifica a energia de *band gap* da estrutura de 3,15 para 3,03 eV, representando uma alteração percentual de 4,4%. Essa variação, por exemplo, é mais substancial que a relatada para o SiC do tipo grafeno (g-

SiC), como reportado por Dindonkar e Yadav (DINDORKAR; YADAV, 2022), onde a E_{gap} de 3,37 eV da folha é alterada para 3,40 eV.

Além disso, as populações de Mulliken revelam um *overlap* de 0,103e-. Aponta-se, portanto, um mecanismo de fisissorção para o sistema IGP-SiC + CO, guiados por um valor de energia de adsorção estável e razoável interação pela modificação do *band gap*. Em sensores, a fisissorção é um processo atrativo desde que apresente robustez (valores mais negativos) e outros parâmetros auxiliares favoráveis como alteração da condutividade, função trabalho, densidade de estados e transferência de carga.

A Figura 28, que compila a densidade de estados projetada do sistema IGP-SiC + CO, ajuda a compreender o efeito dos orbitais de C e O da molécula na adsorção. Como citado em tópicos anteriores na descrição eletrônica do IGP-SiC, os átomos de C e Si são mais proeminentes nas regiões da BV e BC, respectivamente, com dominância em ambos do orbital p_z. A participação da molécula se origina dos orbitais p_x + p_y próximos ao mínimo da BC, enquanto uma ausência destes é percebida na BV. Este fato explica o motivo da condutividade σ não se alterar significativamente, uma vez que o nível de Fermi não sofre grandes modificações. Logo, é um indício de que o sistema IGP-SiC + CO não possui elevada sensitividade.

Figura 28: Densidade de estados projetada para a adsorção de CO no IGP-SiC.



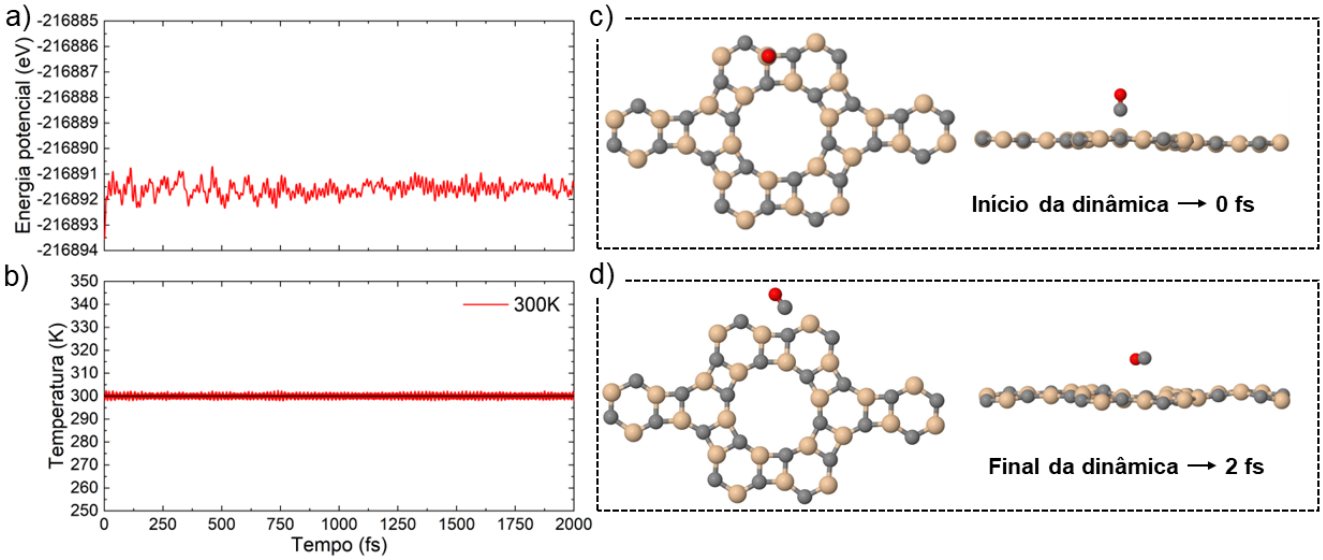
Fonte: do Autor.

Sob efeito da temperatura, o sistema IGP-SiC + CO também foi avaliado. Mais especificamente à 300K (temperatura ambiente, 27 °C), simulações de dinâmica molecular *ab-initio* (AIMDs) foram realizadas (ver Figura 29) por meio do código CRYSTAL23. A flutuação da energia potencial é razoável e possui maior intensidade no início da dinâmica, como esperado (Figura 29ª). Na Figura 29b, percebe-se que a temperatura fixada (300K) é quase que inalterada, indicando que a solidez da nossa dinâmica.

A respeito do comportamento da molécula de CO na folha do IGP-SiC, as Figuras 30c e 30d representam os *snapshots* inicial e final da dinâmica, respectivamente. Sob temperatura ambiente, a folha de IGP-SiC não consegue reter o CO no sítio mais estável (silício) e a molécula se movimenta em direção ao sítio dodecagonal com orientação horizontal (paralela), local com menor acúmulo de densidade eletrônica. Um fato interessante é que a adsorção de CO não impacta significativamente a geometria do IGP-SiC, sem haver características de ruptura/quebra da folha sob efeito térmico. Portanto, a introdução dos dopantes investigados

neste estudo (Fe, Mn e Co) pode ser uma alternativa à baixa resposta de detecção por parte do IGP-SiC.

Figura 29: **a)** Energia potencial, **b)** variação da temperatura e *snapshots* no **c)** início e **d)** final da dinâmica para a adsorção de CO no IGP-SiC, em 300K.



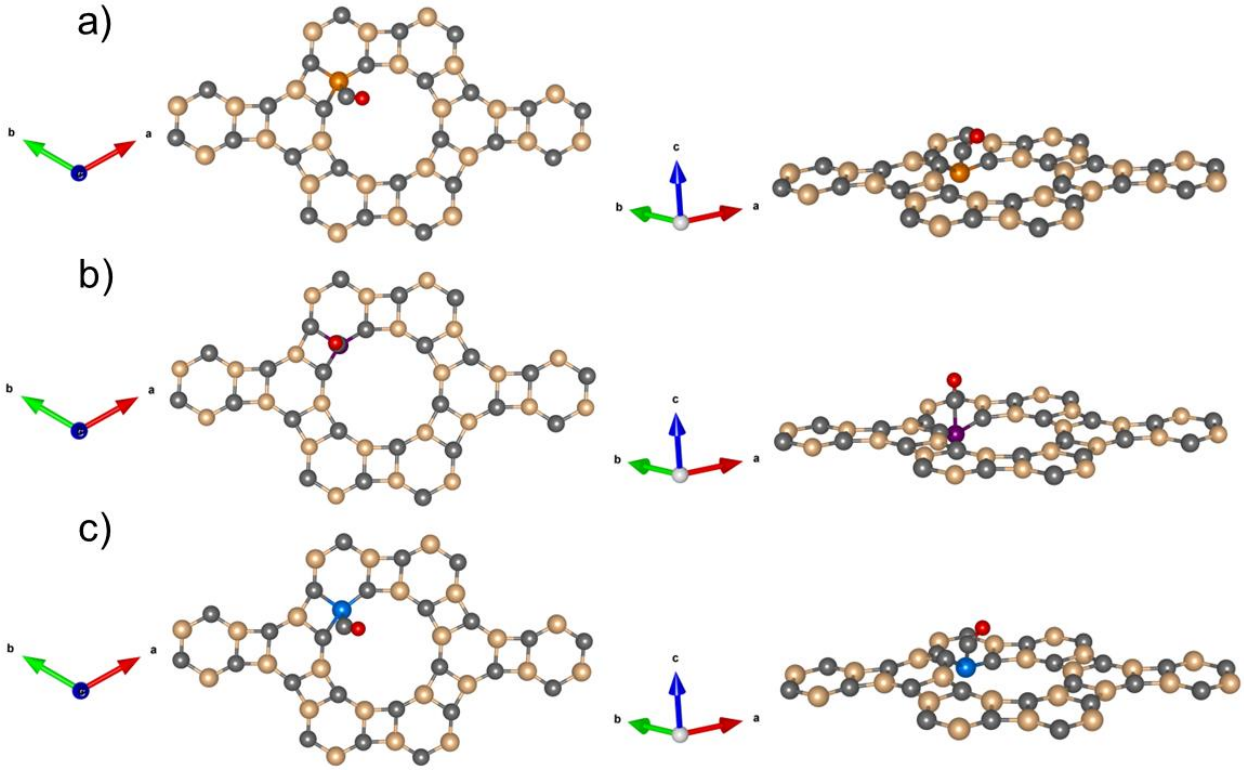
Fonte: do Autor.

6.3.1.2 IGP-SiC dopado com Fe, Mn e Co

Como a dopagem com MT ocorreu de forma substitucional no IGP-SiC, a adsorção de CO acontece neste sítio. Seguindo o resultado exposto no tópico anterior, a molécula de CO foi orientada de forma perpendicular à folha dopada e adsorvida por meio do átomo de carbono. Todavia, testes com a molécula interagindo via oxigênio também foram realizados, e resultados similares ao do IGP-SiC "puro" foram encontrados. Portanto, a adsorção de CO pelo carbono demonstra-se mais eficaz do ponto de vista energético.

Os sistemas MT-IGP-SiC + CO podem ser visualizados na Figura 30 após suas respectivas otimizações. No Fe-IGP-SiC (Figura 30ª), é representado uma forte interação entre a molécula e a folha que ocasiona uma disposição mais inclinada do CO, em torno de 45°, e uma distância interatômica de 1,82 Å (C_{co} – Fe). Este comportamento também é similar com o apresentado para a dopagem com Co, como evidencia a Figura 30c, onde o MT serve como uma "ancoragem" ao gás estudado, com uma distância mínima de interação identificada em 1,81 Å. De modo distinto, o Mn não gera nenhum significante movimento da molécula desde seu sítio inicial de adsorção, e permanece em sua disposição perpendicular após a otimização, ligada ao metal por uma distância de 1,86 Å (ver Figura 30b).

Figura 30: Visualização do topo e lateral da adsorção de CO nas folhas de **a)** Fe-, **b)** Mn- e **c)** Co-IGP-SiC.



Fonte: do Autor.

Do ponto de vista estrutural, as folhas de MT-IGP-SiC sofrem algumas alterações em relação ao *buckling* emergido sem adsorção. A partir da introdução de CO nos sítios ativos, o fator Δ varia 0,30, 0,01 e 0,02 Å para os sistemas dopados com Fe, Mn e Co, respectivamente. Tais resultados apontam que para uma menor deformação das folhas Mn- e Co-IGP-SiC com respeito ao IGP-SiC dopado com Fe. A fim de avaliar as interações descritas aqui acerca da adsorção de CO nas folhas dopadas, a E_{ads} foi novamente considerada e listada na Tabela 3, como os outros dados estruturais comentados acima. Comparada ao IGP-SiC puro, a energia de adsorção assume uma magnitude maior para todos os dopantes investigados, sucedendo em -1,35 eV (Fe-IGP-SiC), -1,04 eV (Mn-IGP-SiC) e -1,57 eV (Co-IGP-SiC). Estes valores sugerem uma forte interação entre o gás e o substrato, especialmente com os MT, e, portanto, uma adsorção química ou quimissorção é observada para todos os casos. Além disso, Zhang et al. (2017) reporta magnitudes de energias de adsorção semelhantes para a adsorção de CO no dissulfeto de molibdênio (MoS_2) dopado com Fe (E_{ads} = -1,51 eV) e Co (E_{ads} = -1,38). Em um estudo com o grafeno dopado com Mn, Sameti e Rakhshi (2021) revelam uma E_{ads} de -1,89 eV para o CO adsorvido acima do MT, também orientado pelo átomo de C, e desse modo uma adsorção muito mais forte do que a demonstrada neste trabalho. Este último relato pode ser

explicado pela geometria porosa do IGP-SiC, o que minimiza o acúmulo de carga nas ligações em vista do grande anel central com 12 elementos. Corrobora-se a isso a transferência de carga (Q) da molécula de CO para as folhas dopadas, as quais são calculadas em -0.012e, -0.008e e -0.013e para as estruturas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC, respectivamente.

Tabela 3: *Buckling* (Δ), menor distância interatômica em relação ao metal (D), energia de adsorção (E_{ads}), transferência de carga (ΔQ) e energia de *band gap* (E_{gap}) para a adsorção de CO nas folhas de IGP-SiC e Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC.

Sistema	Δ (Å)	D (Å)	E_{ads} (eV)	ΔQ (e-)	E_{gap} (eV)	
					spin α	spin β
IGP-SiC + CO	-	2,04	-0,12	-0.005	3,03	
Fe-IGP-SiC + CO	1,11 (0,30)	1,82	-1,35	-0.012	1,92 (0,65)	1,92 (0,83)
Mn-IGP-SiC + CO	0,95 (0,01)	1,86	-1,04	-0.008	1,34 (1,24)	1,57 (0,53)
Co-IGP-SiC + CO	1,13 (0,02)	1,81	-1,57	-0.013	1,70 (0,47)	2,20 (0,85)

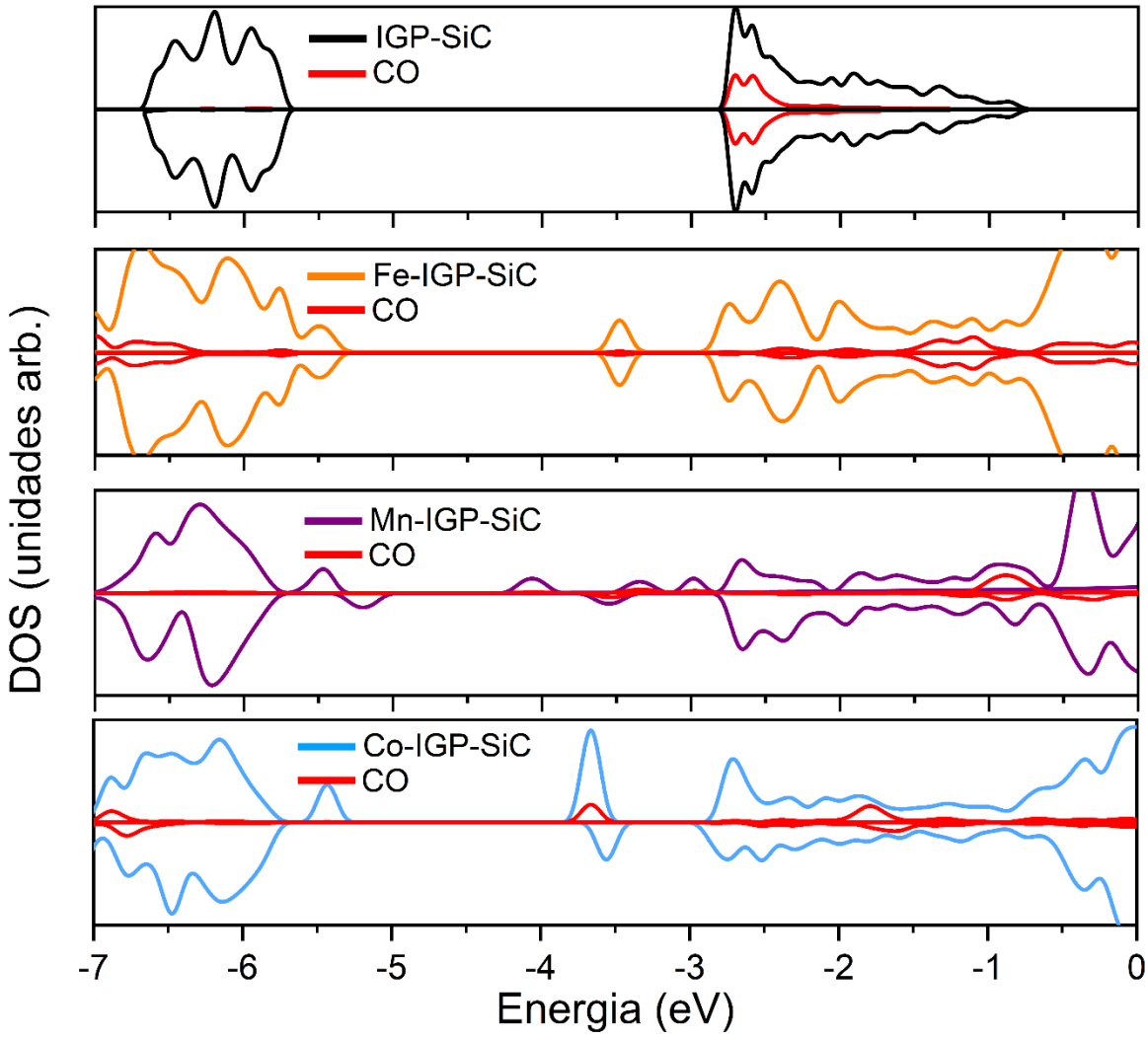
Fonte: do Autor.

A adsorção de CO também proporciona mudanças nas propriedades eletrônicas das folhas dopadas, especialmente no *band gap* (ver Tabela 3). No sistema Fe-IGP-SiC + CO, os canais de spin (α e β) apresentam mesma energia (E_{gap} = 1,92 eV), ressaltando um contraste na "quebra" do spin identificada para a estrutura de Fe-IGP-SiC pura, na qual possui E_{gap} = 1,27 eV (canal α) e E_{gap} = 2,75 eV (canal β). Diferentemente, a quebra de simetria de spin permanece para os outros dopantes analisados (Mn e Co). A adsorção de CO decresce substancialmente o *band gap* da folha Mn-IGP-SiC, com uma variação de 1,24 e 0,53 eV para os canais α e β, respectivamente, e, desse modo, uma E_{gap} = 1,34 (1,57 eV) referente ao spin α (β).

O cálculo da densidade de estados também foi realizado, como demonstrado na Figura 31, de modo a avaliar ainda mais o impacto da adsorção nas folhas dopadas. Percebemos que em todos os gráficos uma considerável participação da molécula nos estados eletrônicos dos sistemas, principalmente na região da BC. No caso do Fe-IGP-SiC, os estados da molécula possuem grande intensidade na região de -6 e -7 eV (BV), de forma simétrica entre os canais α e β, como já explicitado pelo valor de *band gap*. Um dos motivos da assimetria dos spins pode ser explicado pela participação dos orbitais do CO no mínimo da banda de condução, CBM, como observado nos sistemas Mn- e Co-IGP-SiC. Além disso, por ser uma quimissorção mais moderada, não se verifica nenhuma contribuição significante do gás na BV para a dopagem

com Mn, diferentemente para as outras folhas dopadas (Fe e Co). Além disso, a adsorção de CO nas folhas dopadas de IGP-SiC também geram bandas intermediárias acima do nível de Fermi. Elas podem ser encaradas como centros de captura de portadores eletrônico, e efetivamente apontam a influência dos estados eletrônicos de CO nas superfícies semicondutoras.

Figura 31: Densidade de estados (DOS) para a adsorção de CO nas folhas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC.

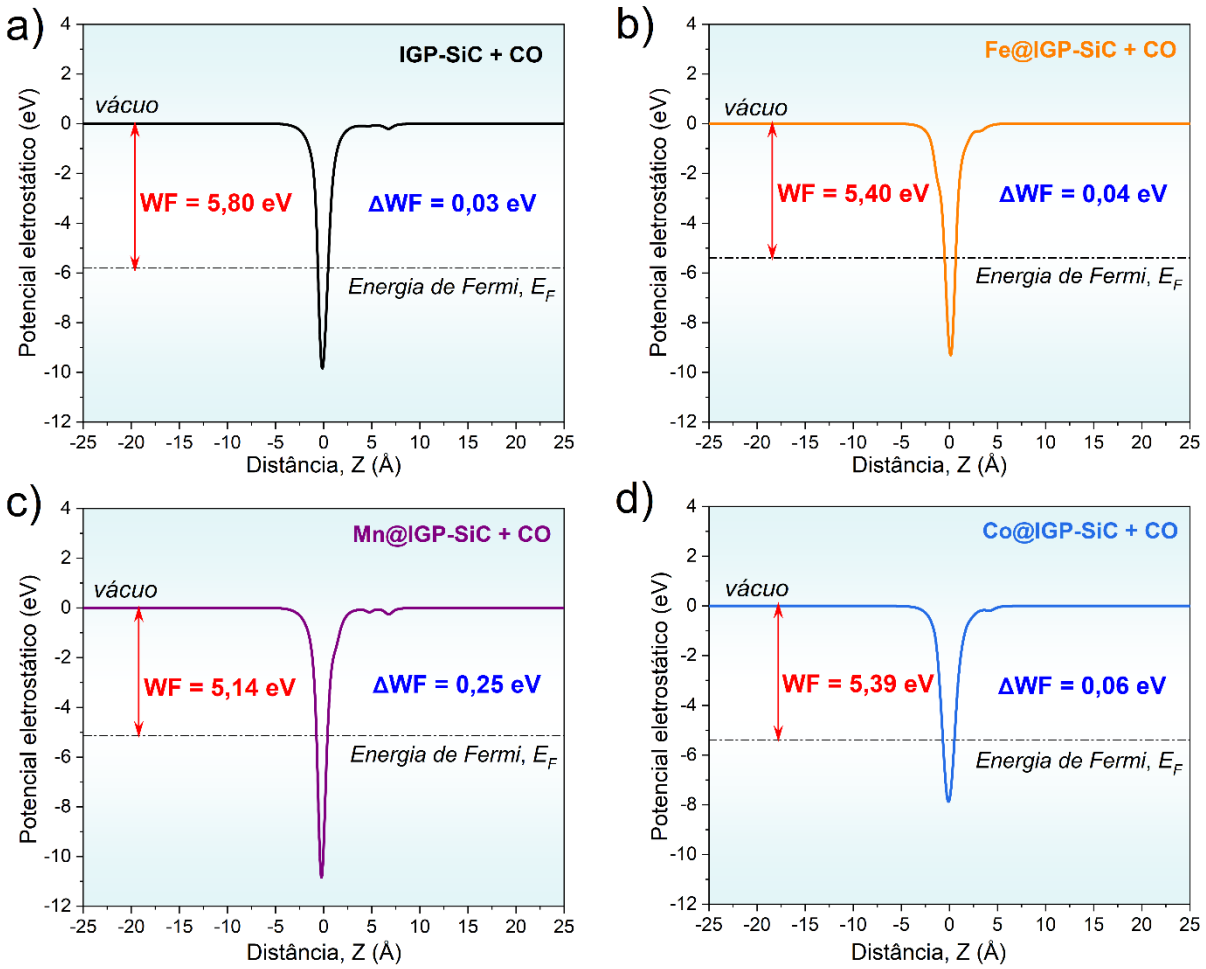


Fonte: do Autor.

Na avaliação de possíveis sensores, a medida da função trabalho, WF, possui caráter significante na sensitividade de determinado sistema. Assim, os perfis de potencial eletrostático também foram analisados para o IGP-SiC puro e Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC com a adsorção de CO (ver Figura 32). No IGP-SiC (Figura 32a), a mudança de WF é pouco expressiva, alterando de 5,83 para 5,80 eV (ΔWF = 0,03 eV). Ao analisar a adsorção de CO nas folhas dopadas,

percebe-se também uma pequena alteração da WF (ΔWF = 0,04 eV) para o Fe-IGP-SiC, que aumenta quando observada a dopagem com Co (ΔWF = 0,06 eV). Em contrapartida, a folha de Mn-IGP-SiC é a que mais sofre alteração do ponto de vista da WF, uma vez que o valor da estrutura pura (5,39 eV) sofre uma queda de 0,25 eV, então WF = 5,14 eV.

Figura 32: Potencial eletrostático planar (V(z) = ± ∞) da adsorção de CO nas folhas de **a)** IGP-SiC e **b)** Fe-, **c)** Mn- e **d)** Co-IGP-SiC.



Fonte: do Autor.

Em vista que um sensor possui utilidade prática em indústrias, ambientes residenciais e outros locais, a reutilização desde é uma componente essencial em sua operação. Considerando tal questão, o tempo de recuperação (τ) é uma valiosa ferramenta para "medir" o processo de dessorção do gás da plataforma, sendo descrita pela equação (43). A Tabela 4 computa todos os valores de τ determinados para a adsorção de CO nas folhas de IGP-SiC e Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC, nas temperaturas de 300, 400 e 500K, como também sob as frequências do visível (10^{12} Hz) e UV (10^{15} Hz). Apresentando uma fisissorção, reporta-se para o sistema IGP-SiC + CO os valores mais baixos de tempo de recuperação, tanto na luz visível quanto no UV. Portanto,

significa que um sensor de CO baseado no IGP-SiC puro pode retornar à atividade após apenas 1,06 x 10^{-10}s, em temperatura ambiente (300K). Apesar de a busca por um tempo de recuperação curto para um sensor seja evidente, valores muito baixos (< 10^{-6}s) podem ser um empecilho no uso prático em via da tecnologia atual dos dispositivos (ZHAO et al., 2021).

Como o valor de τ é diretamente proporcional a magnitude da adsorção, E_{ads} mais negativas sugerem um tempo de recuperação maior. Por exemplo, o sistema Fe-IGP-SiC + CO possui valores de 4,78 x 10^{10}s (300K), 1,02 x 10^{05}s (400K) e 40,50s (500K), todos na luz visível, semelhantes ao Co-IGP-SiC + CO (τ_{300K} = 2,38 x 10^{14}s, τ_{400K} = 6,05 x 10^{07}s e τ_{500K} = 1,86h). Diante da menor E_{ads} para a adsorção de CO no Mn-IGP-SiC, os menores valores de tempo de recuperação dentre todos os dopantes são registrados, estes que chegam 12,7s e 0,03s para 400K e 500K, na luz visível. Além do aumento da temperatura como alternativa para a minimização dos tempos de recuperação de determinada plataforma, o tratamento sob frequências UV é uma abordagem bastante empregada (JEON et al., 2020; PANG et al., 2013). Todavia, tal consideração em níveis laboratoriais/industriais gera um custo maior no processo experimental e, por consequência, na aplicação prática deste sensor, se comparado com a aplicação da luz visível. Os nossos resultados indicam que, principalmente para os sistemas Fe- e Co-IGP-SiC + CO, o tratamento UV é uma técnica favorável, com tempos de recuperação de poucos minutos e/ou segundos sendo registrados em 400 e 500K. A discussão empreendida acima relata uma boa performance para todos os sistemas, e destaque evidente para a folha de Mn-IGP-SiC. As outras folhas dopadas com Fe e Co possuem tempos de recuperação maiores, e proibitivos em alguns casos, os quais podem ser atenuados a partir do aumento da temperatura e uso de irradiação no UV, acarretando melhor performance, mas também com um custo superior.

Tabela 4: Tempos de recuperação (τ) da adsorção de CO nas folhas de IGP-SiC e Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC sob a luz visível e UV, nas temperaturas de 300, 400 e 500K.

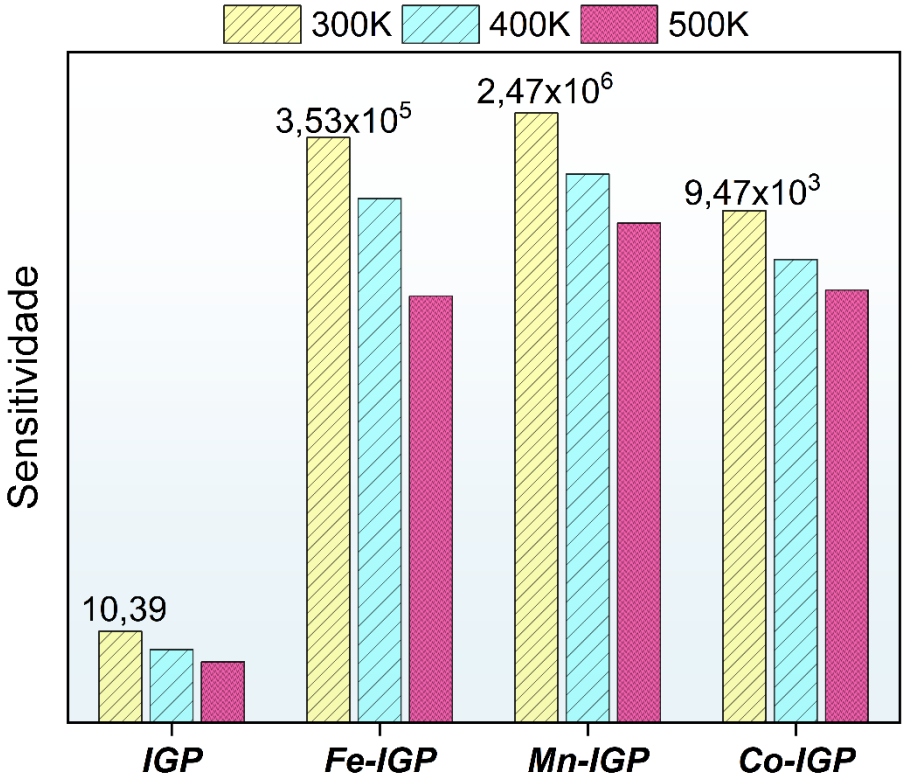
	Tempo de recuperação (τ)		
Sistema	**300K/Luz visível**	**400K/Luz visível**	**500K/Luz visível**
IGP-SiC + CO	1,06 x 10^{-10}s	3,30 x 10^{-11}s	1,64 x 10^{-11}s
Fe-IGP-SiC + CO	4,78 x 10^{10}s	1,02 x 10^{05}s	40,50s
Mn-IGP-SiC + CO	2,96 x 10^{05}s	12,7s	0,03s
Co-IGP-SiC + CO	2,38 x 10^{14}s	6.05 x 10^{07}s	1,86h
	300K/Luz UV	**400K/Luz UV**	**500K/Luz UV**
IGP-SiC + CO	1,06 x 10^{-13}s	3,30 x 10^{-14}s	1,64 x 10^{-14}s
Fe-IGP-SiC + CO	4,78 x 10^{07}s	1,70min	0,04s

Mn-IGP-SiC + CO	4,93min	0,01s	3,05 x 10^{-05}s
Co-IGP-SiC + CO	2,38 x 10^{11}s	6.05 x 10^{04}s	6,69s

Fonte: do Autor.

Além do tempo de recuperação do sensor, sua sensitividade S é um indicador importante na emissão de um sinal elétrico, por exemplo. Neste trabalho, por meio das Equações (44) e (45), este parâmetro foi calculado para as folhas de IGP-SiC e Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC com diferentes temperaturas (300, 400 e 500K), e ilustrado na Figura 33. Nossos resultados revelam que a folha pura de IGP-SiC possui uma sensitividade de 10,39 em 300K, o qual é mitigada para 3,29 quando o estímulo térmico é ampliado para T = 500K. Contudo, como a condutividade da folha é significativamente alterada após a dopagem, e mantém este comportamento após a adsorção de CO, a sensitividade das estruturas dopadas é elevada. Em 300K, vislumbra-se S = 3,53 x 10^5, 2,47 x 10^6 e 9,47 x 10^3 para as dopagens com Fe, Mn e Co, respectivamente. Conforme a temperatura teste é aumentada, tais valores são reduzidos e atingem ainda patamares consideráveis de sensitividade, como S = 6,68 x 10^3 para a folha de Mn-IGP-SiC, em 500K. Os valores encontrados neste estudo, então, são superiores às sensitividades calculadas para a molécula de CH_3Cl nas folhas de CoVPc (12,66) e NiVPc (13,99) (NIE et al., 2023), e maiores, com exceção ao Co-IGP-SiC, aos resultados do h-BN dopado com Rh para os gases SOF_2 (1,63 x 10^5) e SO_2F_2 (9,10 x 10^4) (XIA et al., 2021), além de outros estudos envolvendo gases tóxicos.

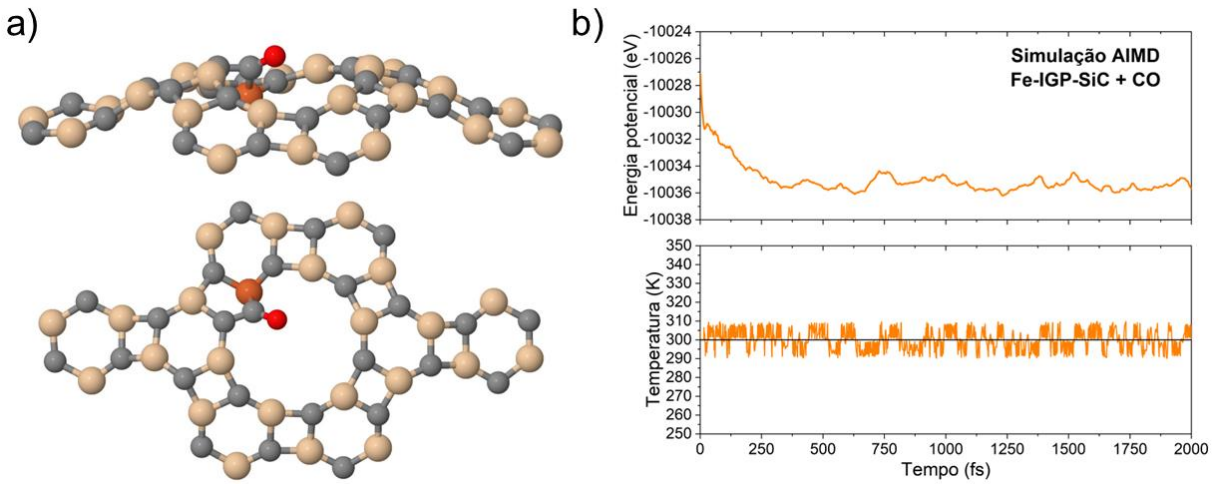
Figura 33: Sensitividade de CO nas folhas de IGP-SiC e Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC em função de diferentes temperaturas (300, 400 e 500K).



Fonte: do Autor.

À vista de compreender como os sistemas MT-IGP-SiC + CO se comportam sob temperatura, isto é, representando a aplicação prática destas estruturas como possíveis sensores, simulações AIMD foram novamente empregadas. As Figuras 34, 35 e 36 indicam as geometrias finais e gráficos da evolução da dinâmica para a adsorção de CO no Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC.

Figura 34: **a)** Configuração final da simulação AIMD para a adsorção de CO no Fe-IGP-SiC e **b)** perfis da energia potencial e temperatura durante a dinâmica.

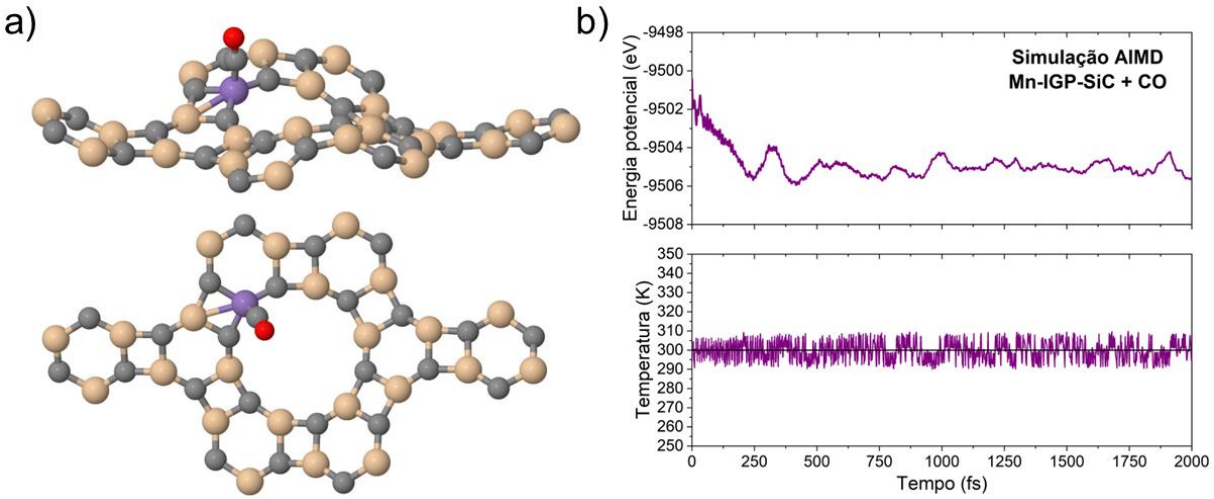


Fonte: do Autor.

À temperatura ambiente, a molécula de CO mantém-se ligada a folha de Fe-IGP-SiC sem nenhuma variação significativa da ligação C-O. De modo que a folha sofre uma distorção quando aquecida, a presença do Fe na subrede altera as ligações com os carbonos vizinhos de forma mais substancial que as ligações Si-C distantes do sítio de adsorção. Devido a este fato, a molécula de CO interage fortemente com Fe (D = 1.84 Å) e com o C (D = 1.44 Å) vizinho. A Figura 33b indica uma flutuação de energia tolerável e variação baixa da temperatura fixa (~3%).

No caso da folha dopada com Mn, o comportamento do CO é um pouco distinto do reportado para o Fe-IGP-SiC. Aqui, a molécula ainda adsorve predominantemente no sítio ativo (Mn) com uma leve inclinação originada pela distorção nas bordas da estrutura, e distância de interação com metal de 1,72 Å, confirmando a robustez da adsorção. Além disso, a temperatura induz um deslocamento vertical do Mn em +z, diferentemente do observado em equilíbrio, reduzindo um caráter de ligação mais forte com átomos vizinhos e possível reação química com o gás.

Figura 35: **a)** Configuração final da simulação AIMD para a adsorção de CO no Mn-IGP-SiC e **b)** perfis da energia potencial e temperatura durante a dinâmica.

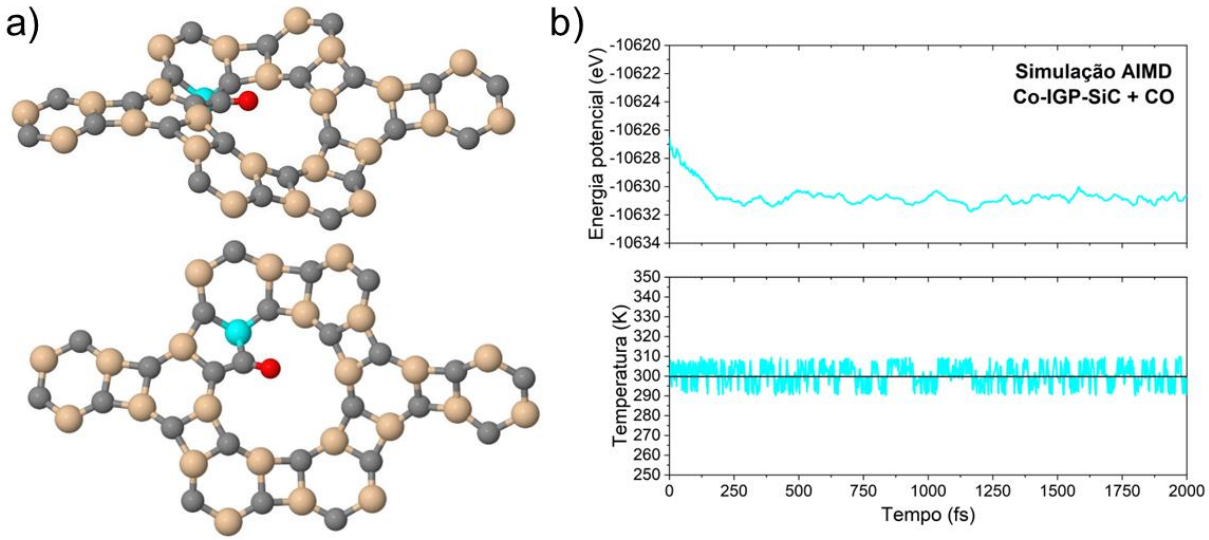


Fonte: do Autor.

De forma similar a dinâmica de CO no Fe-IGP-SiC, a molécula também se mantém fortemente adsorvida no IGP-SiC dopado com Co. Particularmente, sob o efeito da temperatura, a molécula antes inclinada em torno de ~45° dispõe-se agora predominantemente de modo paralela a folha de Co-IGP-SiC, e realizando uma ligação com o átomo de C vizinho de

comprimento 1.43 Å. Tal rotação observada para o CO gera um pequeno aumento da ligação Co-CO para 1.87 Å, comportamento distinto aos outros dopantes analisados. Ainda assim, pode-se afirmar que em temperatura ambiente, o sistema Co-IGP-SiC + CO possui quimissorção com um grau elevado em comparação ao estudo no vácuo. Portanto, indica-se que o estímulo térmico pode contribuir para uma degradação química dos sistemas Fe- e Co-IGP-SiC quando adsorvidos com a molécula de CO.

Figura 36: a) Configuração final da simulação AIMD para a adsorção de CO no Co-IGP-SiC e **b)** perfis da energia potencial e temperatura durante a dinâmica.

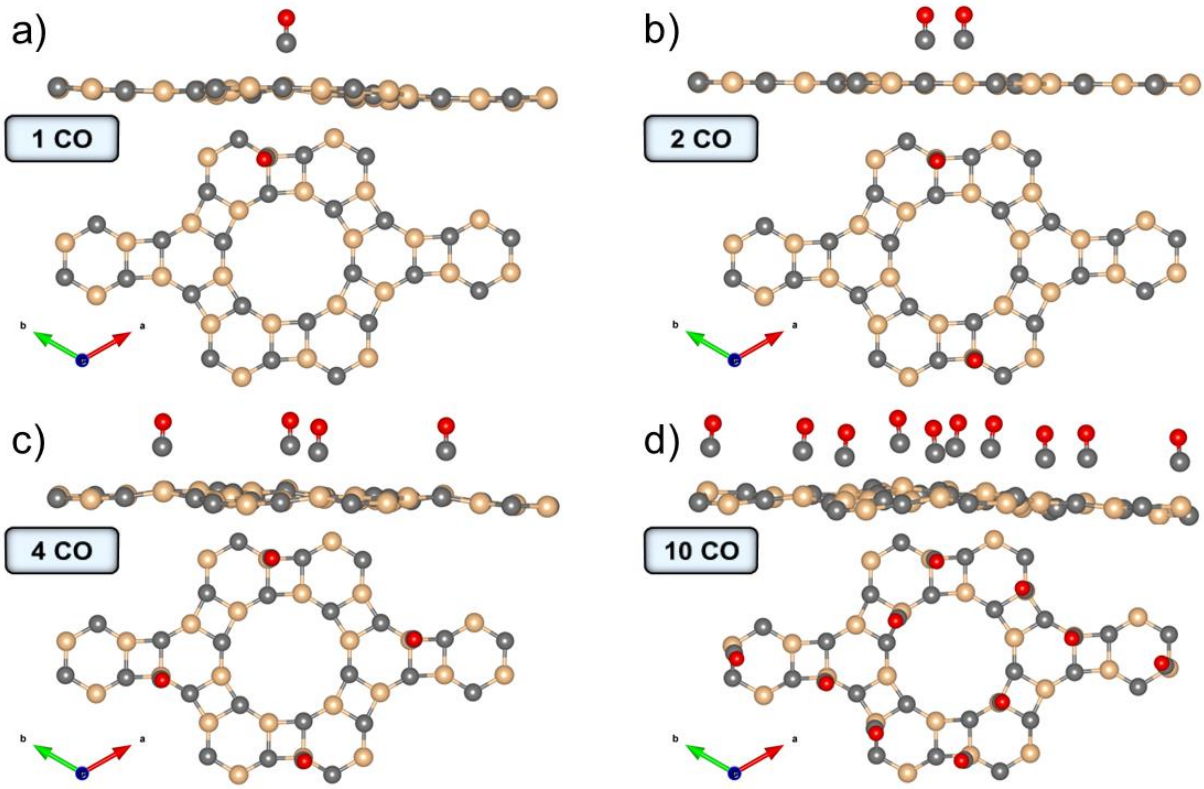


Fonte: do Autor.

6.3.2 Caso de *n* moléculas

Uma outra abordagem executada neste trabalho foi de investigar *n* moléculas acima das folhas de IGP-SiC e MT-IGP-SiC. Desse modo, a influência de 2 ou mais moléculas de CO na adsorção principal (sítio ativo de MT) pode ser investigada, como também o efeito contrário, isto é, como a dopagem com MT impacta na saturação total de CO. Para isto, resultados com adsorção de *n* moléculas de CO no IGP-SiC puro também foram comparados, como revela a Figura 37. Nela, observa-se um comportamento similar da molécula na folha para o caso de única adsorção até a última etapa ($n = 10$), mantendo a ligação ao átomo de Si e uma orientação predominantemente perpendicular, apesar de leve inclinação do gás no caso de 10 moléculas saturadas (ver Figura 37d). A estrutura do IGP-SiC também se distorce levemente em função da saturação de *n* moléculas de CO.

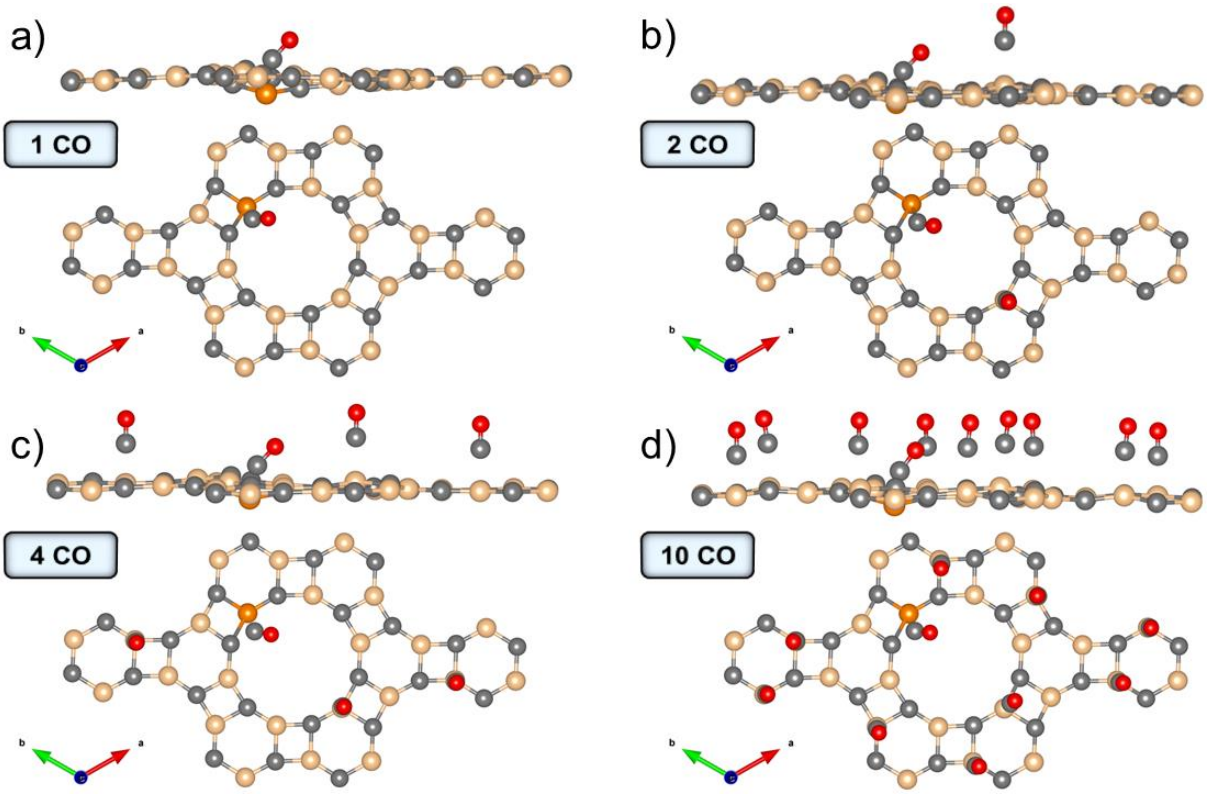
Figura 37: Processo de saturação com *n* = **a)** 1, **b)** 2, **c)** 4 e **d)** 10 moléculas de CO no IGP-SiC.



Fonte: do Autor.

Nas Figuras 38, 39 e 40, os processos de saturação de CO nas folhas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC são registrados, respectivamente. Para uma melhor visualização, conforme indicado na Figura 36 para o IGP-SiC puro, as etapas de adsorção demonstradas nas ilustrações são de *n* = 1, 2, 4 e 10 moléculas de CO. Ao avaliar o sistema Fe-IGP-SiC + *n*CO, percebe-se que o mecanismo de adsorção da molécula no sítio dopante é quase que inalterado, uma vez que os gases que se adsorvem nos átomos de Si da folha permanecem em torno deste sítio, como visto nas Figuras 38b-d. Além disso, nota-se que a estrutura de Fe-IGP-SiC não sofre grandes distorções ou indicativos que a molécula adsorvida ao Fe possa interagir com os gases vizinhos.

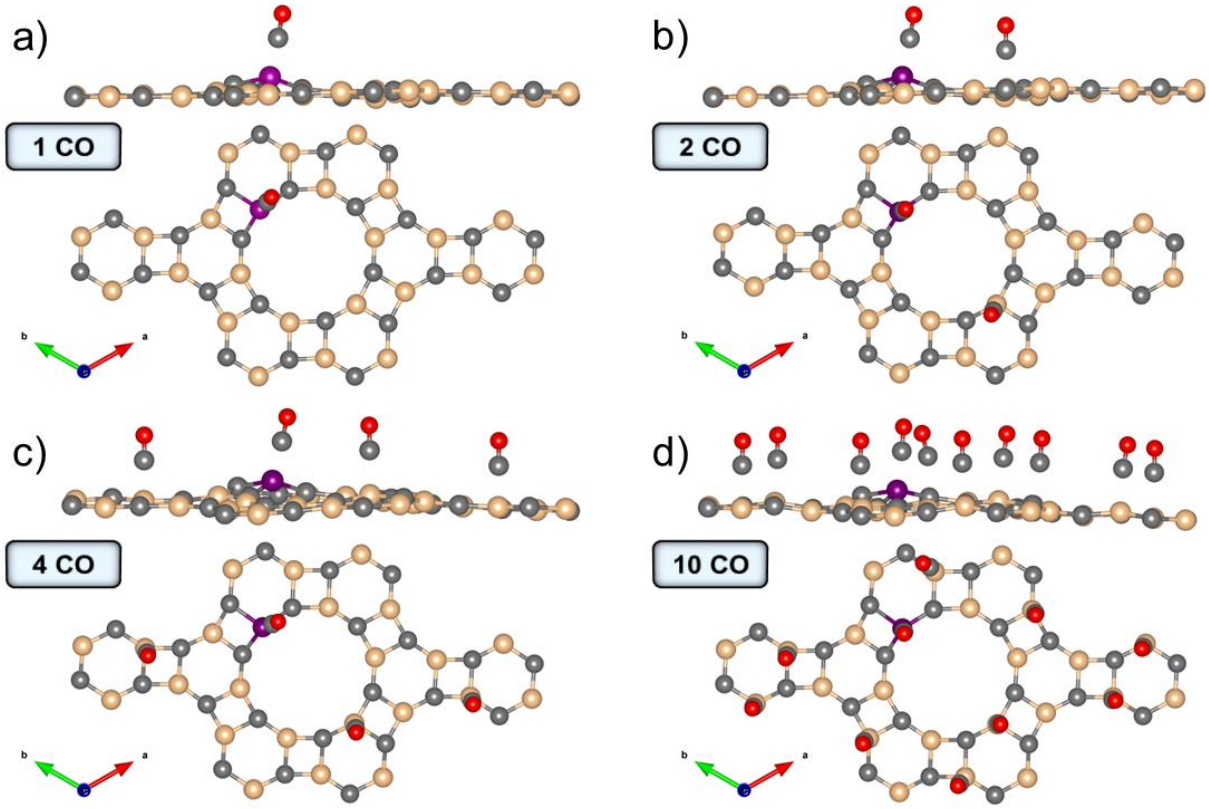
Figura 38: Processo de saturação com *n* = **a)** 1, **b)** 2, **c)** 4 e **d)** 10 moléculas de CO no Fe-IGP-SiC.



Fonte: do Autor.

A saturação de CO no Mn-IGP-SiC também conserva, de forma generalizada, o comportamento explicitado no caso de única molécula. Entretanto, algumas particularidades oriundas do processo de adsorção de *n* moléculas podem ser observadas. O *buckling* estrutural gerado pela saturação ocorre mais nitidamente na região próxima a dopagem com Mn, e a orientação da molécula torna-se mais perpendicular ao dopante, diferente da situação de única molécula. As outras moléculas permanecem ligadas ao sítio energético mais favorável disponível, que é o átomo de Si.

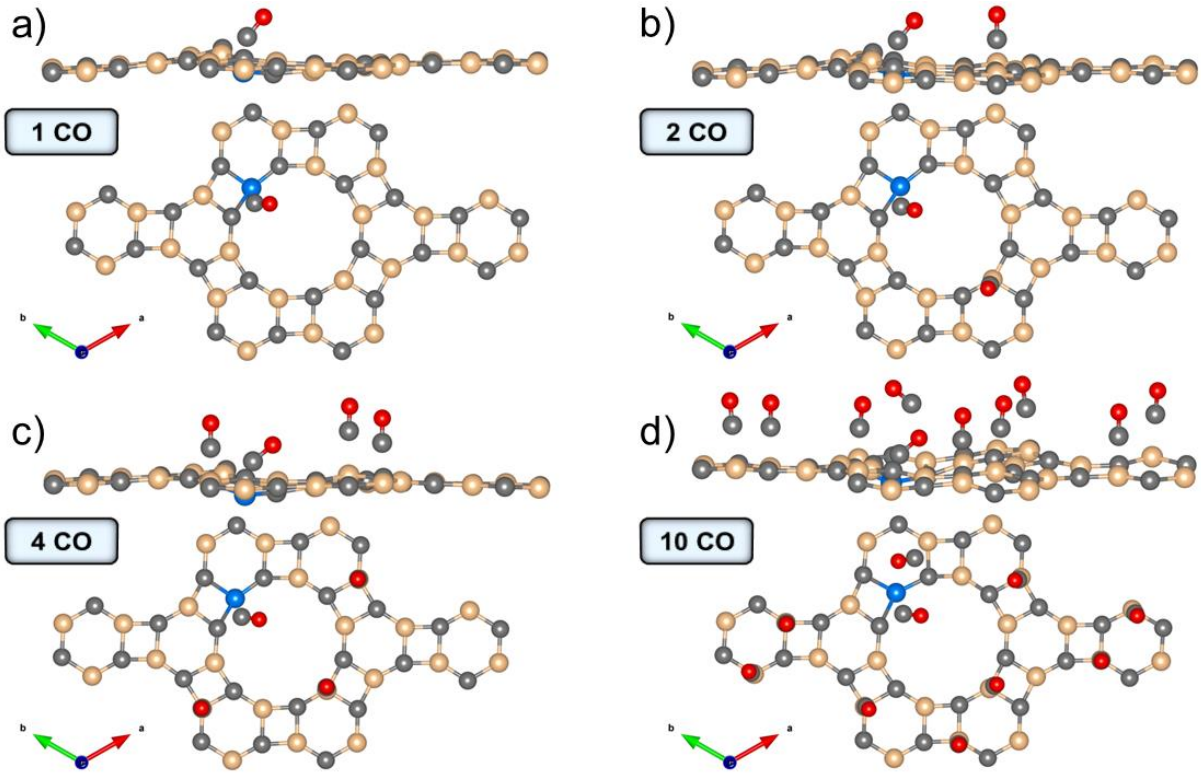
Figura 39: Processo de saturação com *n* = **a)** 1, **b)** 2, **c)** 4 e **d)** 10 moléculas de CO no Mn-IGP-SiC.



Fonte: do Autor.

Por possuir uma adsorção mais forte, a dopagem com Co é a que mais atua como fator modulador das adsorções subsequentes de CO na folha de IGP-SiC. Como revelado na Figura 40d, a molécula de CO vizinha ao sítio dopante tem sua orientação modificada. Antes perpendicular à folha, a molécula é rotacionada em sentido contrário ao CO adsorvido no metal, e está se movimenta em direção ao poro dodecagonal. Portanto, assume-se que sistemas com interações mais fortes influenciam diretamente a adsorção de *n* moléculas. Como observado nos outros sistemas dopados e no IGP-SiC puro, as outras moléculas continuam adsorvidas pelo átomo de Si.

Figura 40: Processo de saturação com n = **a)** 1, **b)** 2, **c)** 4 e **d)** 10 moléculas de CO no Co-IGP-SiC.



Fonte: do Autor.

As energias de adsorção também foram obtidas e compiladas para cada etapa de saturação de CO empregada no estudo paras as folhas de IGP-SiC e MT-IGP-SiC, como registrado na Figura 41. A adsorção de *n* moléculas de CO no IGP-SiC puro impacta levemente os valores de E_{ads}, porém indicando um relevante aumento destes a partir de *n* = 4 (E_{ads} = -0,10 eV) até *n* = 10 (E_{ads} = -0,07 eV), diferenciando do estudo de apenas uma molécula (E_{ads} = -0,12 eV). Revela-se então uma adsorção mais fraca no IGP-SiC a partir da saturação de CO.

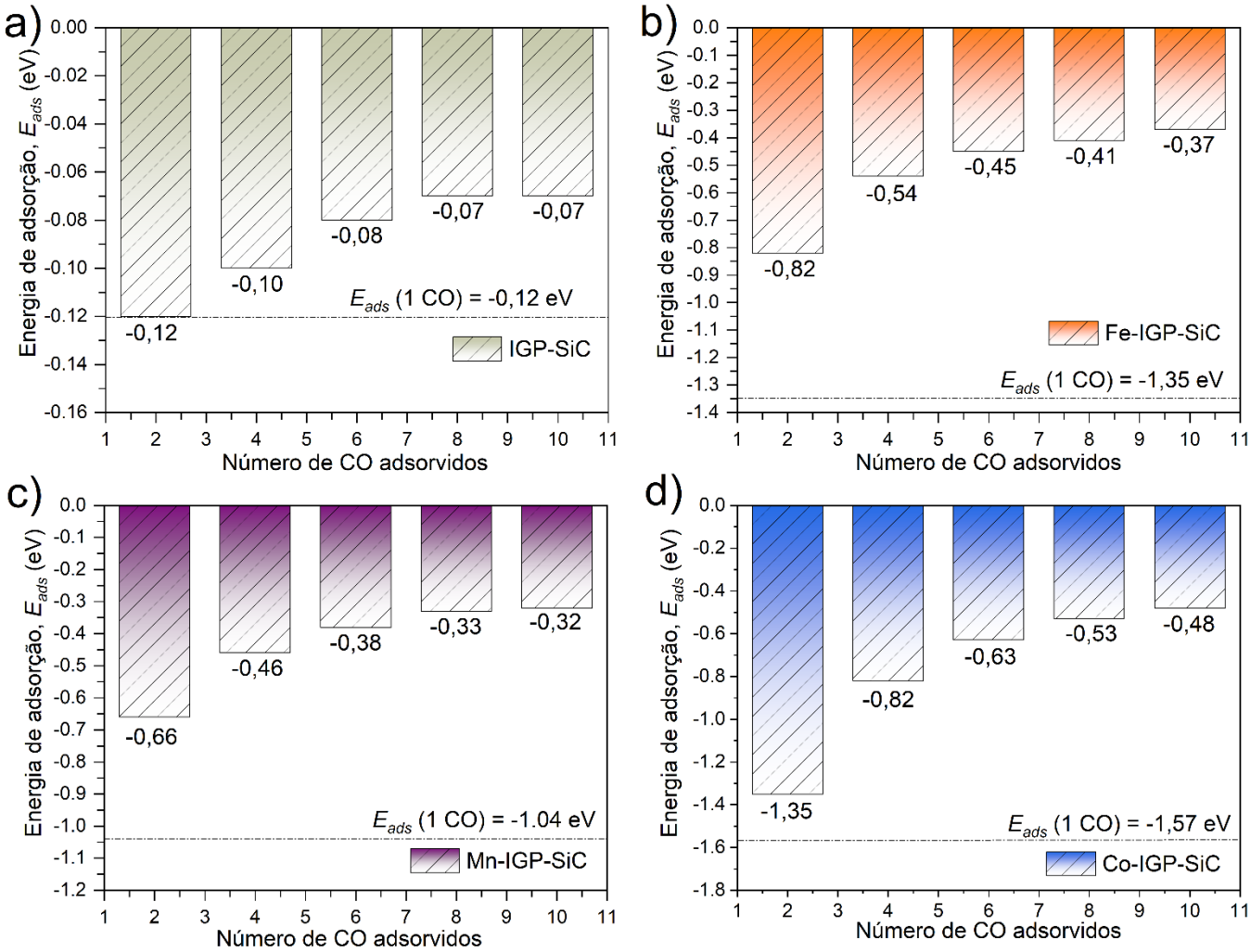
A partir de *n* = 2 moléculas de CO, a folha de Fe-IGP-SiC apresenta um acréscimo significante na energia de adsorção, alcançando E_{ads} = -0,82 eV, ou seja, um crescimento de ~39% (ΔE_{ads}) ao valor de referência para *n* = 1 (E_{ads} = -1,35 eV) (ver Figura 41b). Esta variação percentual entre as duas primeiras etapas é também similar com a subsequente, isto é, *n* = 4, uma vez que neste caso a energia de adsorção é de -0,54 eV (ΔE_{ads} ~ 34%, referente à etapa anterior). Nas adsorções seguintes, a variação ΔE_{ads} é mitigada e energias de -0,41 e -0,37 eV são verificadas para *n* = 8 e 10, respectivamente. De forma geral, a introdução de mais de 1 molécula de CO impacta drasticamente nos valores de E_{ads} do IGP-SiC dopado com Fe, resultando em uma diferença percentual entre *n* = 1 e *n* = 10 de ~73%, superior ao valor identificado para o IGP-SiC sem dopagem (ΔE_{ads} = 41%).

O sistema Mn-IGP-SiC + *n*CO também possui um comportamento semelhante ao registrado para o Fe, como sugerido na Figura 41c. Nela, percebe-se que a energia de adsorção assume valores mais positivos em geral a partir da saturação de CO. Em n = 2, uma grande queda na magnitude de adsorção é registrada e E_{ads} de -0,66 eV é obtida, em contraste ao valor de -1,04 eV calculado para o modelo de única adsorção, o que representa uma variação de ~36% entre as duas primeiras etapas. Este crescimento abrupto é mitigado a partir de n = 8, onde E_{ads} = -0,33 eV, retratando uma variação de ~13% e ~3% referente a n = 6 (E_{ads} = -0,38 eV) e n = 10 (E_{ads} = -0,32 eV). Entretanto, na configuração do IGP-SiC dopado com Co, comparada com os outros dopantes (Fe e Mn), a etapa com n = 2 moléculas de CO não representa grande alteração, e a energia de adsorção é registrada em -1,35 eV (ΔE_{ads} = ~14%). Tal comportamento pode ser resultado do uso de simetria ao posicionar o CO de forma oposta ao adsorvido no MT, isto é, um pouco distante do sítio ativo, e, como o *buckling* é mais perceptível nesta região, não ter moléculas próximas a ela pode sugerir uma menor influência na E_{ads} do sistema. Todavia, em n = 4, aponta-se um crescimento de ~39% na energia de adsorção, calculada em -0,82 eV. Como mencionado na saturação de CO nas folhas de Fe- e Mn-IGP-SiC, a adsorção de 8 moléculas de CO balanceia os sistemas do ponto de vista energético até a configuração final de n = 10, a qual registra E_{ads} = -0,37 eV.

Portanto, em todos os casos estudados, a energia de adsorção tem sua magnitude reduzida a partir da saturação de CO, devido ao balanceamento energético do sistema e da distribuição de carga de cada molécula para o gás vizinho e superfície. Ainda, os resultados aqui convergem com estudos de múltipla adsorção de gases de razoável diâmetro cinético além do CO, como CO_2, NH_3, NO e NO_2, onde a E_{ads} também é mitigada a partir de n moléculas adsorvidas (SIBARI et al., 2021; YANG et al., 2019).

Denota-se, a partir dos resultados de energia de adsorção coletados, uma tendência de manutenção do mecanismo de interação no IGP-SiC puro, ou seja, uma fisissorção com disposição de atenuação (energias levemente mais positivas). No entanto, as folhas de MT-IGP-SiC sugerem que a quimissorção indicada no caso de 1 molécula de CO pode ser mitigada a um nível mais moderado, ou até então, ao grau de uma forte fisissorção. Tais resultados direcionam para uma avaliação de flexibilidade da adsorção de CO nas folhas dopadas e, além disso, demonstra que em níveis de alta concentração de CO os sistemas aqui descritos possuem performance favorável e, de certo modo, melhorada.

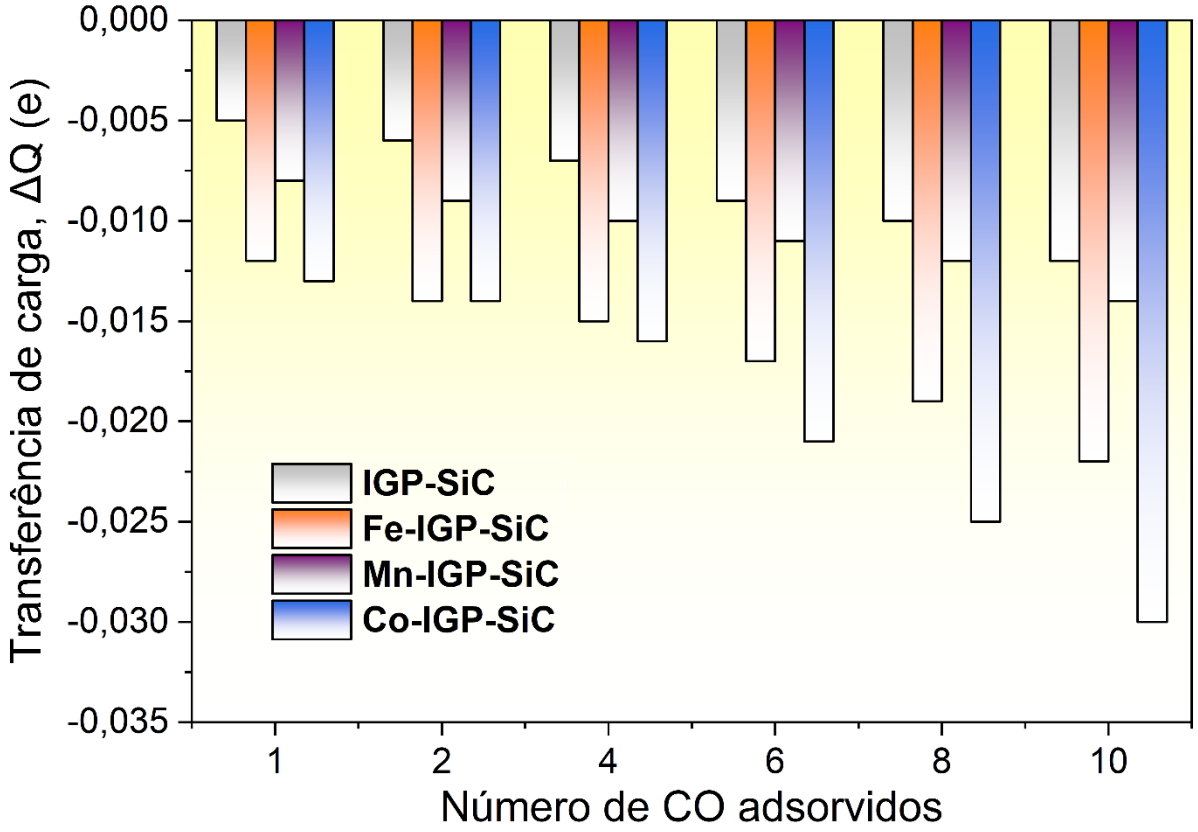
Figura 41: Energias de adsorção (E_{ads}) da saturação de CO (n = 1, 2, 4, 6, 8 e 10 moléculas) para as folhas de **a)** IGP-SiC, **b)** Fe-, **c)** Mn- e **d)** Co-IGP-SiC.



Fonte: do Autor.

A transferência de carga (ΔQ) no processo de saturação de CO também foi computada nas folhas de IGP-SiC puro e Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC. Conforme o número de CO adsorvidos aumenta, uma maior quantidade de carga é direcionada para as superfícies de IGP-SiC, em todos os casos analisados (ver Figura 42). Este comportamento é esperado e segue a tendência de maior ΔQ para Co > Fe > Mn para as folhas dopadas, e todos com maior magnitude que o IGP-SiC puro, assemelhando-se assim com os dados registrados na Figura 40 para energia de adsorção.

Figura 42: Transferência de carga (ΔQ) das moléculas das moléculas de CO adsorvidas nas folhas de IGP-SiC e Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC.



Fonte: do Autor.

A "força" da adsorção é um tópico de grande interesse nos estudos teóricos acerca da aplicação prática de sensores, e a energia de adsorção é a medida mais robusta a fim de caracterizá-la. Porém, aplicando a abordagem QTAIMC, a ligação química entre o substrato e o gás interagente pode ser investigada, corroborando ou evidenciando outras particularidades do sistema estudado. Portanto, desde o caso de $n = 1$ até $n = 10$ moléculas de CO, as interações entre as folhas de MT-IGP-SiC e o gás foram descritas. Neste sentindo, para todos os casos, o ponto crítico de ligação (BCP) analisado foi entre o primeiro sítio a ser adsorvido pela molécula de CO, isto é, os metais Fe, Mn e Co nos sistemas Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC, respectivamente. Os parâmetros topológicos ρ(r), $\nabla^2\rho(r)$, $|V|/G$ e $H/\rho(r)$ foram calculados e descritos em cada etapa da adsorção de *n* moléculas de CO nas folhas estudadas, como registrado na Tabela 5.

Todas os BCPs presentes possuem caráter transitório, logo não indicam uma interação puramente covalente (camada aberta) ou iônica (camada fechada). Porém, os parâmetros baseados na densidade eletrônica podem indicar uma tendência. No caso do sistema Fe-IGP-SiC + 1CO, ρ(r) > 0, $\nabla^2\rho(r) > 0$ e $|V|/G$ entre 1 e 2 confirmam um caráter transitório, porém com incipiência covalente devido a maior contribuição da energia potencial, V, sobre a energia

cinética, K, e um grau de ligação ($H/\rho(r)$) negativo em alta magnitude. Através da introdução de mais moléculas de CO, essa natureza mais covalente é levemente diminuída, como verificada pelo $\nabla^2\rho(r)$ mais positivo (indicando menor acumulação de carga) e menor magnitude da razão $|V|/G$. Esse comportamento também é observado no Co, com maior tendência de abaixamento da contribuição covalente, visto também os valores mais positivos encontrados para o grau de ligação com a saturação de CO. A inclinação para uma interação mais covalente entre os átomos de Fe e Co com a molécula de CO está profundamente relacionada aos resultados da adsorção já discutidas neste trabalho. Como também, a incipiência de um caráter mais iônico para a saturação de *n* moléculas nestas folhas se conecta com um processo de adsorção mais moderado, observado na Figura 41. Apresentando uma menor E_{ads} entre as folhas dopadas, o Mn-IGP-SiC é também a folha que possui a interação mais "fraca" com a molécula de CO, de acordo com $\nabla^2\rho(r) > 0{,}400$ a.u. e $|V|/G \sim 1{,}3$, além de $H/\rho(r)$ mais positivo. Entretanto, sua tendência transitória com maior prevalência iônica não é muito alterada com a adsorção de *n* moléculas de CO. Os valores mais positivos de laplaciano, uma razão $|V|/G$ quase que inalterada e um leve decréscimo do grau de ligação corroboram para esta afirmação.

Tabela 5: Parâmetros topológicos ($\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$, $|V|/G$ e $H/\rho(r)$) via abordagem QTAIMC da adsorção de CO nas folhas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC. Fonte: do Autor.

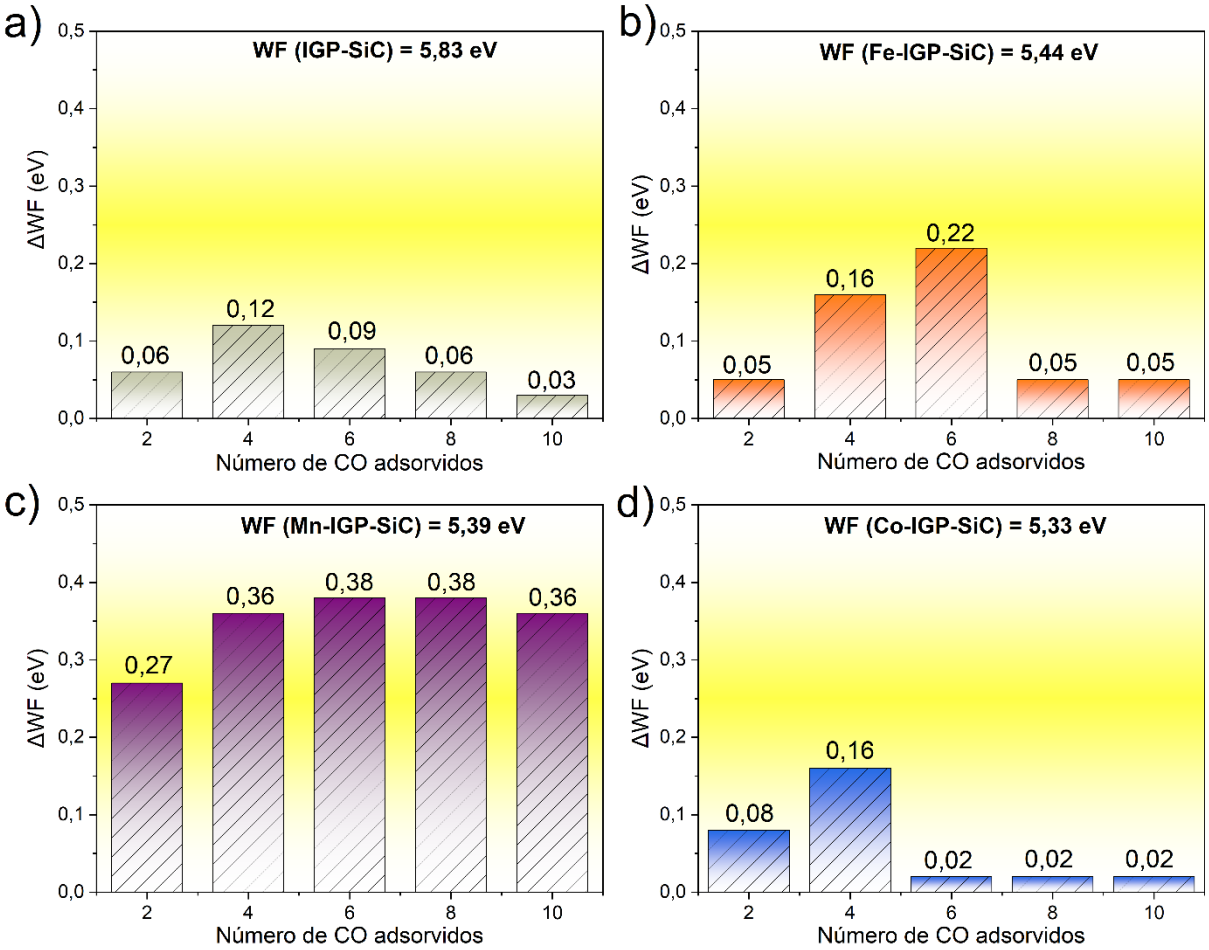
***n*CO**	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\|V\|/G$	$H/\rho(r)$
Fe-IGP-SiC + nCO				
1	0,155	0,137	1,72	-0,57
2	0,155	0,137	1,72	-0,57
4	0,156	0,138	1,72	-0,57
6	0,154	0,139	1,71	-0,58
8	0,155	0,144	1,71	-0,57
10	0,156	0,144	1,71	-0,57
Mn-IGP-SiC + nCO				
1	0,130	0,449	1,31	-0,39
2	0,130	0,451	1,31	-0,39
4	0,132	0,457	1,32	-0,40
6	0,133	0,457	1,32	-0,40
8	0,135	0,454	1,33	-0,41
10	0,134	0,458	1,32	-0,41

Co-IGP-SiC + nCO				
1	0,156	0,122	1,75	-0,59
2	0,133	0,121	1,70	-0,52
4	0,129	0,121	1,69	-0,51
6	0,130	0,124	1,68	-0,52
8	0,131	0,125	1,68	-0,52
10	0,131	0,125	1,68	-0,52

Fonte: do Autor.

Na Figura 43, os dados da variação da função trabalho (ΔWF) para cada etapa de adsorção de CO nas folhas de IGP-SiC e MT-IGP-SIC são observados, onde a comparação ocorre com a WF obtida para as estruturas isoladas, sem CO. O valor de WF = 5,83 eV para o IGP-SiC puro é diminuído para 5,77 eV em n = 2 moléculas de CO, assumindo 5,71 eV (n = 4) e 5,74 eV (n = 6). A magnitude da WF volta a ser semelhante ao do processo de única adsorção para n = 8 (WF = 5,77 eV) e assume idêntica medida em n = 10 (WF = 5,80 eV) (ver Figura 43a). Ainda que as funções trabalho encontradas paras as folhas dopadas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC sejam menores, o comportamento pode ser apontado como similar ao do IGP-SiC puro, porém com certas particularidades. Por exemplo, uma WF de 5,39 eV é encontrada para n = 2 na folha de Fe-IGP-SiC, ou seja, assumindo ΔWF = 0,05 eV em comparação a folha isolada, e depois atingindo 5,22 eV (ΔWF = 0,22 eV) quando 6 moléculas de CO são adsorvidas. Entretanto, a partir de n = 8, a WF assume crescimento e se iguala ao valor obtido na primeira etapa de saturação (WF = 5,39 eV), fato que também ocorre na última adsorção com 10 moléculas de CO. Na Figura 43c, explicita-se novamente a queda da WF a partir das primeiras etapas de adsorção de CO, onde o sistema Mn-IGP-SiC + nCO apresenta WF = 5,01 eV para n = 6 e 8, e WF = 5,03 eV para n = 10, bem abaixo dos valores calculados para 1 CO (WF = 5,14 eV), por exemplo. Em comparação com o IGP-SiC dopado com Fe, a múltipla adsorção de CO na dopagem com Mn ainda reduz a WF em função a estrutura isolada, com ΔWF máxima de 0,38 eV em n = 6 e 8, porém com crescimento da WF a partir de n = 8 tal qual observado para a folha de Fe-IGP-SiC, denotando um reequilíbrio do sistema a partir dessa concentração de CO, fato também observado pelas energias de adsorção dos sistemas estudados. Este comportamento também ocorre no Co-IGP-SiC, porém a partir de n = 6, onde WF assume 5,31 eV e mantém-se neste nível até n = 10, valor abaixo e acima do encontrado em n = 1 (WF = 5,39 eV) e n = 2 (WF = 5,25 eV).

Figura 43: Variação da função trabalho (ΔWF) da saturação de CO (n = 2, 4, 6, 8 e 10 moléculas) para as folhas de **a)** IGP-SiC, **b)** Fe-, **c)** Mn- e **d)** Co-IGP-SiC.



Fonte: do Autor.

Novamente, o tempo de recuperação é considerado e analisado para a adsorção de n moléculas de CO. Como as energias de adsorção de cada sistema são atenuadas conforme aumenta a saturação de CO, espera-se que a dessorção do gás ocorra de forma mais ágil. Neste sentido, os resultados para a máxima capacidade investigada, isto é, n = 10, foram registrados na Tabela 6. Com uma E_{ads} de menor magnitude, o sensor à base de IGP-SiC puro pode ser reutilizado com facilidade visto que tempos de τ = 1,50 x 10^{-11}s e τ = 1,50 x 10^{-14}s são encontrados para T = 300K nas irradiações do visível e UV, respectivamente. Os maiores impactos podem ser vistos nos tempos das estruturas de IGP-SiC dopadas com Fe, Mn e Co, uma vez que a quimissorção presente no caso n = 1 é alterada para uma forte fisissorção. Consequentemente, tempos mais rápidos são obtidos ainda em temperatura ambiente e irradiação no visível, como verificado para os sistemas Fe-IGP-SiC (τ = 1,64 x 10^{-06}s), Mn-IGP-SiC (τ = 2,07 x 10^{-07}s) e Co-IGP-SiC (τ = 1,16 x 10^{-04}s). Portanto, a cobertura por n moléculas de CO nas folhas de IGP-SiC dopadas com Fe, Mn e Co não implica na necessidade

de estímulos térmicos e irradiações mais custosos do ponto de vista operacional e econômico, como observado no estudo de única adsorção de CO, e assim, sendo uma possibilidade viável de sensores reutilizáveis.

Tabela 6: Tempos de recuperação (τ) da adsorção de n = 10 moléculas de CO nas folhas de IGP-SiC e Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC sob a irradiação no visível e UV, nas temperaturas de 300, 400 e 500K.

	Tempo de recuperação (τ)		
Sistema	**300K/visível**	**400K/visível**	**500K/visível**
IGP-SiC + 10CO	1,50 x 10^{-11}s	7,62 x 10^{-12}s	5,08 x 10^{-12}s
Fe-IGP-SiC + 10CO	1,64 x 10^{-06}s	4,59 x 10^{-08}s	5,37 x 10^{-09}s
Mn-IGP-SiC + 10CO	2,07 x 10^{-07}s	1,08 x 10^{-08}s	1,68 x 10^{-09}s
Co-IGP-SiC + 10CO	1,16 x 10^{-04}s	1,12 x 10^{-06}s	6,89 x 10^{-08}s
	300K/UV	**400K/UV**	**500K/UV**
IGP-SiC + 10CO	1,50 x 10^{-14}s	7,62 x 10^{-15}s	5,08 x 10^{-15}s
Fe-IGP-SiC + 10CO	1,64 x 10^{-09}s	4,59 x 10^{-11}s	5,37 x 10^{-12}s
Mn-IGP-SiC + 10CO	2,07 x 10^{-10}s	1,08 x 10^{-12}s	1,68 x 10^{-12}s
Co-IGP-SiC + 10CO	1,16 x 10^{-07}s	1,12 x 10^{-09}s	6,89 x 10^{-11}s

Fonte: do Autor.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho, simulações computacionais baseadas na abordagem DFT da recém predita folha de IGP-SiC dopada com MT (MT = Fe, Mn e Co) foram realizadas. O impacto da dopagem substitucional na rede IGP-SiC foi avaliado e o estudo da adsorção de CO considerado, tanto no IGP-SiC puro quanto nas folhas dopadas com Fe, Mn e Co.

Em um primeiro passo, observa-se que o sítio de Si é o mais favorável para ocorrer a dopagem de todos MT em via de sua energia de dopagem, E_d, mais negativa. Antes uma estrutura planar, o IGP-SiC apresenta uma distorção vertical na rede, chamada de *buckling* (Δ), quando os dopantes são introduzidos em sua rede, o que modifica estruturalmente os comprimentos de ligação L1, L2 e L3, e contribui em mudanças nas características eletrônicas do material. O IGP-SiC puro, no nível HSE06-D3, possui energia de *band gap* (E_{gap}) de 3,15 eV, o qual é drasticamente impactado com a dopagem. Com a divisão do spin nos canais α e β, a E_{gap} assume valores 1,27, 2,10 e 1,23 eV para as folhas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC, respectivamente. O deslocamento do nível de Fermi a partir da dopagem também induz uma diminuição da função trabalho (WF) dessas novas folhas, o que indica um aumento da reatividade na superfície das estruturas dopadas com MT. Em termos de estabilidade, todas as estruturas de MT-IGP-SiC mantém suas respectivas geometrias sob o efeito de temperatura ambiente (300K).

Um dos focos deste trabalho foi avaliar o efeito da dopagem com MT na adsorção de CO no IGP-SiC. Na estrutura sem dopantes, a molécula de CO se adsorve via fisissorção com energia de adsorção (E_{ads}) de -0,12 eV e com baixa variação na E_{gap}. A força da adsorção é significativamente elevada para os sistemas Fe-IGP-SiC (E_{ads} = 1,35 eV), Mn-IGP-SiC (E_{ads} = 1,04 eV) e Co-IGP-SiC (E_{ads} = 1,57 eV), com estes valores indicando a presença de uma adsorção química (ou quimissorção). Além disso, a adsorção de CO produz considerável alteração no *band gap* nas folhas de MT-IGP-SiC, acompanhada também pelo deslocamento da WF, fatores que sugerem uma notável sensitividade nestas estruturas.

A análise da saturação de CO também foi realizada, e o impacto das dopagens na retenção de múltiplos gases investigados. Em todos as estruturas (IGP-SiC e MT-IGP-SiC), o aumento do número de moléculas de CO leva ao abaixo da energia de adsorção. Enquanto este comportamento é modesto no IGP-SiC puro, a adsorção de *n* moléculas nas folhas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC gera uma mudança no mecanismo de adsorção, e uma forte fisissorção é aparente ao final da saturação. Tal resultado é corroborado com as mudanças de WF e análise da ligação química via QTAIM entre as moléculas de CO e os substratos.

Portanto, este trabalho demonstra que a estratégia de dopagem com MT é uma estratégia promissora em criar sítios ativos com maior reatividade química no IGP-SiC. No caso da adsorção com única molécula de CO, as folhas dopadas de Fe-, Mn- e Co-IGP-SiC possuem capacidade sensora favorável com tempos de recuperação adequados e alta sensitividade, onde o IGP-SiC dopado com Mn possui performance mais destacada. Por outro lado, nota-se que a múltipla adsorção de CO não impacta a capacidade de retenção por parte dos MT e, além disso, minimiza a quimissorção presente no sistema com $n = 1$ moléculas, o que indica também uma promissora atuação em usos práticos com grande número de gases interagindo com a folha.

REFERÊNCIAS

ABDULLAHI, Y. Z.; ERSAN, F. Stability and electronic properties of XO (X = Be, Mg, Zn, Cd) biphenylene and graphenylene networks: A first-principles study. **Applied Physics Letters**, v. 123, n. 25, 2023.

ALFIERI, G.; KIMOTO, T. Engineering the band gap of SiC nanotubes with a transverse electric field. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 4, 2010.

ANDERSEN, H. C. Rattle: A "velocity" version of the shake algorithm for molecular dynamics calculations. **Journal of Computational Physics**, v. 52, n. 1, p. 24–34, 1983.

ARBUZNIKOV, A. V. Hybrid exchange correlation functionals and potentials: Concept elaboration. **Journal of Structural Chemistry**, v. 48, n. S1, p. S1–S31, 2007.

BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules: a quantum theory (International Series of Monographs on Chemistry)**. Oxford, Oxford University Press, 1994.

BALABAN, A. T. Heliphenes and Related Structures. **The Open Organic Chemistry Journal**, v. 5, n. 1, p. 117–126, 2011.

BARKHOUSE, D. A. R. et al. Thiols Passivate Recombination Centers in Colloidal Quantum Dots Leading to Enhanced Photovoltaic Device Efficiency. **ACS Nano**, v. 2, n. 11, p. 2356–2362, 2008.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.

BECKE, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993.

BECKE, A. D.; JOHNSON, E. R. A density-functional model of the dispersion interaction. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 15, 2005.

BERENDSEN, H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.

BHATI, V. S. et al. Improved Sensitivity with Low Limit of Detection of a Hydrogen Gas Sensor Based on rGO-Loaded Ni-Doped ZnO Nanostructures. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 13, p. 11116–11124, 2018.

BIERI, M. et al. Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision. **Chemical Communications**, n. 45, p. 6919, 2009.

BOEZAR, K.; REISI-VANANI, A.; DEHKHODAEI, M. Modification of graphenylene nanostructure with transition metals (Fe, Sc and Ti) to promote hydrogen storage ability: A DFT-D3 study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 77, p. 38370–38380, 2021.

BORGES, R. M. et al. Quantum Chemistry Calculations for Metabolomics. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 10, p. 5633–5670, 2021.

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

BROYDEN, C. G. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations. **IMA Journal of Applied Mathematics**, v. 6, n. 1, p. 76–90, 1970.

BRUNETTO, G. et al. Nonzero Gap Two-Dimensional Carbon Allotrope from Porous Graphene. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 23, p. 12810–12813, 2012.

CAHANGIROV, S. et al. Two- and One-Dimensional Honeycomb Structures of Silicon and Germanium. **Physical Review Letters**, v. 102, n. 23, p. 236804, 2009.

CAR, R.; PARRINELLO, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. **Physical Review Letters**, v. 55, n. 22, p. 2471–2474, 1985.

CASASSA, S. et al. Electron density analysis of large (molecular and periodic) systems: A parallel implementation. **Journal of Computational Chemistry**, v. 36, n. 26, p. 1940–1946, 2015.

CHABI, S.; KADEL, K. Two-Dimensional Silicon Carbide: Emerging Direct Band Gap Semiconductor. **Nanomaterials**, v. 10, n. 11, p. 2226, 2020.

CLARK, S. J. et al. First principles methods using CASTEP. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 220, n. 5–6, p. 567–570, 2005.

DA SILVA LOPES FABRIS, G. et al. A promising carbon-based nanosheet as a suitable Na-anode material. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 268, p. 115121, 2021.

DAGA, L. E.; CIVALLERI, B.; MASCHIO, L. Gaussian Basis Sets for Crystalline Solids: All-Purpose Basis Set Libraries vs System-Specific Optimizations. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 16, n. 4, p. 2192–2201, 2020.

DENIS, P. A. et al. Graphenylene oxide: A new two-dimensional material. **Chemical Physics Letters**, v. 836, p. 141050, 2024.

DHINAKARAN, V. et al. Review on exploration of graphene in diverse applications and its future horizon. **Materials Today: Proceedings**, v. 27, p. 824–828, 2020.

DINDORKAR, S. S.; YADAV, A. Monolayered Silicon Carbide for Sensing Toxic Gases: a Comprehensive Study Based on the First-principle Density Functional Theory. **Silicon**, v. 14, n. 17, p. 11771–11779,. 2022.

DOMINIKOWSKA, J.; JABŁOŃSKI, M.; PALUSIAK, M. Feynman force components: basis for a solution to the covalent vs. ionic dilemma. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 36, p. 25022–25026, 2016.

DOVESI, R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 8, n. 4, p. 1–36, 2018a.

DOVESI, R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 8, n. 4, 2018b.

DU, Q.-S. et al. A new type of two-dimensional carbon crystal prepared from 1,3,5-trihydroxybenzene. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 40796, 2017.

E, W.; LI, D. The Andersen thermostat in molecular dynamics. **Communications on Pure and Applied Mathematics**, v. 61, n. 1, p. 96–136, 2008.

ENRIQUEZ, H. et al. Silicene structures on silver surfaces. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 31, p. 314211,. 2012.

FABRIS, G. S. L. et al. Porous silicene and silicon graphenylene-like surfaces: a DFT study. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 137, n. 1, 2018.

FABRIS, G. S. L. et al. One- and two-dimensional structures based on gallium nitride. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 303, p. 122513, 2021.

FLETCHER, R. A new approach to variable metric algorithms. **The Computer Journal**, v. 13, n. 3, p. 317–322, 1970.

GATTI, C. Chemical bonding in crystals: new directions. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 220, n. 5/6, 2005.

GATTI, C.; CASASSA, S. User's Manual. 2017.

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

GHOLIZADEH, R.; YU, Y.-X. Work Functions of Pristine and Heteroatom-Doped Graphenes under Different External Electric Fields: An ab Initio DFT Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 48, p. 28274–28282, 2014.

GIANNOZZI, P. et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, n. 46, p. 465901, 2017.

GILAT, G.; RAUBENHEIMER, L. J. Accurate Numerical Method for Calculating Frequency-Distribution Functions in Solids. **Physical Review**, v. 144, n. 2, p. 390–395, 1966.

GOERIGK, L.; GRIMME, S. Double-hybrid density functionals. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 4, n. 6, p. 576–600, 2014.

GOLDFARB, D. A family of variable-metric methods derived by variational means. **Mathematics of Computation**, v. 24, n. 109, p. 23–23, 1970.

GOUDARZIAFSHAR, H. et al. Hydrogen storage by Ni-doped silicon carbide nanocage: A theoretical study. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 101, p. 78–84, 2018.

GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 15, 2010.

HESS, P. Bonding, structure, and mechanical stability of 2D materials: the predictive power of the periodic table. **Nanoscale Horizons**, v. 6, n. 11, p. 856–892, 2021.

HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003.

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

HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Physical Review A**, v. 31, n. 3, p. 1695–1697, 1985.

HÜNENBERGER, P. H. Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations. Berlin, Springer, p. 105–149, 2005.

IFTIMIE, R.; MINARY, P.; TUCKERMAN, M. E. Ab initio molecular dynamics: Concepts, recent developments, and future trends. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, n. 19, p. 6654–6659, 2005.

ISA KHAN, M. et al. Empowering spintronics performance of 3d transition metal adsorbed B4C3 monolayer: A DFT outlook. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 187, p. 111599, 2024.

JAHANGIRZADEH, M.; AZAMAT, J.; ERFAN-NIYA, H. Molecular insight into water desalination through functionalized graphenylene nanosheet membranes. **Computational Materials Science**, v. 203, p. 111126, 2022.

JEON, M.-B. et al. Ultraviolet sensor with fast response characteristics based on an AgNW/ZnO bi-layer. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 311, p. 112044, 2020.

JOHNSON, E. R.; BECKE, A. D. A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions: Inclusion of higher-order corrections. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 17, 2006.

KAMBERAJ, H.; LOW, R. J.; NEAL, M. P. Time reversible and symplectic integrators for molecular dynamics simulations of rigid molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 22, 2005.

KE, Q.; WANG, J. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review. **Journal of Materiomics**, v. 2, n. 1, p. 37–54, 2016.

KHUDHER, H. H.; ABD, J. A. Variation Resistance of different operation temperature of NO 2 and NH 3 gases for the Ag-doped SiC gas sensor. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1973, n. 1, p. 012140, 2021.

KIM, J. W.; KIM, A. Absolute work function measurement by using photoelectron spectroscopy. **Current Applied Physics**, v. 31, p. 52–59, 2021.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. United States: John Wiley and Sons, 2005.

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

KREMER, L. F.; BAIERLE, R. J. Stability, electronic and optical properties of group IV graphenylene-like materials. An ab initio investigation. **Diamond and Related Materials**, v. 141, p. 110689, 2024.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Computational Materials Science**, v. 6, n. 1, p. 15–50, 1996.

KRUKAU, A. V. et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. **Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 22, 2006.

LANG, N. D.; KOHN, W. Theory of Metal Surfaces: Work Function. **Physical Review B**, v. 3, n. 4, p. 1215–1223, 1971.

LARANJEIRA, J. A. S. et al. Novel buckled graphenylene-like InN and its strain engineering effects. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1231, p. 114418, 2024.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.

LIU, Y. et al. Structural and Electronic Properties of T-Graphene: A Two-Dimensional Carbon Allotrope with Tetrarings. **Physical Review Letters**, v. 108, n. 22, p. 225505, 2012.

LOTHROP, W. C. Biphenylene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 63, n. 5, p. 1187–1191, 1941.

LUO, M.; SHEN, Y. H.; YIN, T. L. Ab initio study of electronic and magnetic properties in TM-doped 2D silicon carbide. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 85, p. 280–284, 2017.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09**, 2009.

MAJID, A. et al. First principles study of structural, electronic and magnetic properties of transition metals doped SiC monolayers for applications in spintronics. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 503, p. 166648, 2020.

MARANA, N. L.; CASASSA, S. M.; SAMBRANO, J. R. Adsorption of NH3 with Different Coverages on Single-Walled ZnO Nanotube: DFT and QTAIM Study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 14, p. 8109–8119, 2017.

MARCHIORI, R. Mathematical Fundamentals of Nanotechnology. In: **Nanostructures**. New York, Elsevier, p. 209–232., 2017.

MARTINS, N. et al. Strain Engineering to Improve the Electronic and Photocatalytic Properties of the Inorganic Graphenylene Based on SiC. **ACS Applied Electronic Materials**, 2024.

MARTINS, N. F. et al. A new multifunctional two-dimensional monolayer based on silicon carbide. **FlatChem**, v. 30, p. 100286, 2021.

MARTINS, N. F. et al. Inorganic graphenylene-like silicon carbide as anode material for Na batteries. **FlatChem**, v. 35, p. 100410, 2022.

MARTINS, N. F. et al. Structural, electronic and mechanical properties of a novel graphenylene-like structure based on GeC. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 181, p. 111518, 2023a.

MARTINS, N. F. et al. Hydrogen storage on the lithium and sodium-decorated inorganic graphenylene. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2023b.

MAUL, J. et al. A quantum-mechanical investigation of oxygen vacancies and copper doping in the orthorhombic CaSnO 3 perovskite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 32, p. 20970–20980, 2018.

MCCANN, E. Electronic Properties of Monolayer and Bilayer Graphene. In: Graphene Nanoelectronics: Metrology, Synthesis, Properties and Applications. ed. / Hassan Raza. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, p. 237–275, 2012.

MILJANIĆ, O. Š.; VOLLHARDT, K. P. C. [N]Phenylenes: a Novel Class of Cyclohexatrienoid Hydrocarbon. In: **Carbon-Rich Compounds**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 140–197, 2006.

MIRÓ, P.; AUDIFFRED, M.; HEINE, T. An atlas of two-dimensional materials. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 18, p. 6537–6554, 2014.

MOHAN, V. B. et al. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. **Composites Part B: Engineering**, v. 142, p. 200–220, 2018.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, 1976.

MOUSSA, J. E.; SCHULTZ, P. A.; CHELIKOWSKY, J. R. Analysis of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof density functional parameter space. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 20, 2012.

NARITA, N.; NAGAI, S.; SUZUKI, S. Potassium intercalated graphyne. **Physical Review B**, v. 64, n. 24, p. 245408, 2001.

NEESE, F. The ORCA program system. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.

NIE, Z. et al. Atomic regulation to improve the sensing-performance of CoPc and NiPc monolayer toward chloromethane molecule: Insights from DFT calculations. **Surfaces and Interfaces**, v. 43, p. 103542, 2023.

NOSÉ, S.; KLEIN, M. L. Constant pressure molecular dynamics for molecular systems. **Molecular Physics**, v. 50, n. 5, p. 1055–1076, 1983.

PANG, H.-F. et al. Love mode surface acoustic wave ultraviolet sensor using ZnO films deposited on 36° Y-cut LiTaO3. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 193, p. 87–94, 2013.

PARK, J.-H.; LEE, H.-J. Out-of-plane magnetoresistance in ferromagnet/graphene/ferromagnet spin-valve junctions. **Physical Review B**, v. 89, n. 16, p. 165417, 2014.

PATCHKOVSKII, S. et al. Graphene nanostructures as tunable storage media for molecular hydrogen. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, n. 30, p. 10439–10444, 2005.

PERDEW, J. P. et al. Density functional with full exact exchange, balanced nonlocality of correlation, and constraint satisfaction. **Physical Review A**, v. 78, n. 5, p. 052513, 2008.

PERDEW, J. P. et al. Workhorse Semilocal Density Functional for Condensed Matter Physics and Quantum Chemistry. **Physical Review Letters**, v. 103, n. 2, p. 026403, 2009.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; WANG, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. **Physical Review B**, v. 54, n. 23, p. 16533–16539, 1996.

PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, 1996.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, 1992.

PERIM, E. et al. Inorganic graphenylene: A porous two-dimensional material with tunable band gap. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 41, p. 23670–23674, 2014.

PISANI, C.; DOVESI, R.; ROETTI, C. **Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1988. v. 48

POLACK, É. et al. Grassmann Extrapolation of Density Matrices for Born–Oppenheimer Molecular Dynamics. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 17, n. 11, p. 6965–6973, 2021.

REZAEI-SAMETI, M.; RAKHSHI, M. Density functional theory study on the adsorption of CO on X= (Mn and Tc)-doped graphene sheets in the presence and absence of static electric fields. **Molecular Physics**, v. 119, n. 5, p. e1822556, 2021.

ROOHI, H.; ARDEHJANI, N. A. Adsorption performance of TM doped (TM = Fe, Ni, Cr and Zn) silicon carbide nanotubes towards formaldehyde: a DFT-M06-L study. **Molecular Physics**, v. 120, n. 5, 2022.

SHAHIL, K. M. F.; BALANDIN, A. A. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials. **Solid State Communications**, v. 152, n. 15, p. 1331–1340, 2012.

SHANNO, D. F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. **Mathematics of Computation**, v. 24, n. 111, p. 647–647, 1970.

SHI, X. et al. High-Throughput Screening of Two-Dimensional Planar sp 2 Carbon Space Associated with a Labeled Quotient Graph. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 12, n. 47, p. 11511–11519, 2021.

SIBARI, A. et al. Coverage-dependent adsorption of small gas molecules on black phosphorene: a DFT study. **Surface Science**, v. 710, p. 121860, 2021.

SIOCHI, E. J. Graphene in the sky and beyond. **Nature Nanotechnology**, v. 9, n. 10, p. 745–747, 2014.

SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, 2002.

SOLTANI, A.; PEYGHAN, A. A.; BAGHERI, Z. H2O2 adsorption on the BN and SiC nanotubes: A DFT study. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 48, p. 176–180,. 2013.

SONG, Q. et al. Graphenylene, a unique two-dimensional carbon network with nondelocalized cyclohexatriene units. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 1, p. 38–41, 2013.

STEWART, J. J. P. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 4, n. 1, p. 1–103, 1990.

SUN, J.; RUZSINSZKY, A.; PERDEW, J. P. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional. **Physical Review Letters**, v. 115, n. 3, p. 036402,. 2015.

SWOPE, W. C. et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. **The Journal of Chemical Physics**, v. 76, n. 1, p. 637–649, 1982.

TANG, Y. et al. Formation, electronic, gas sensing and catalytic characteristics of graphene-like materials: A first-principles study. **Applied Surface Science**, v. 530, 2020a.

TANG, Y. et al. Single-atom metal-modified graphenylene as a high-activity catalyst for CO and NO oxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 28, p. 16224–16235, 2020b.

TEONG, H. et al. Shape effects in graphene nanoribbon resonant tunneling diodes: A computational study. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 8, p. 084317, 2009.

VALENZANO, L. et al. Ab initio study of the vibrational spectrum and related properties of crystalline compounds; the case of CaCO3 calcite. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie**, v. 220, n. 7, p. 893–912, 2006.

VAN DUIJNEVELDT, F. B.; VAN DUIJNEVELDT-VAN DE RIJDT, J. G. C. M.; VAN LENTHE, J. H. State of the Art in Counterpoise Theory. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 7, p. 1873–1885, 1994.

VANDEVONDELE, J. et al. Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. **Computer Physics Communications**, v. 167, n. 2, p. 103–128, 2005.

WANG, Z. et al. Phagraphene: A Low-Energy Graphene Allotrope Composed of 5–6–7 Carbon Rings with Distorted Dirac Cones. **Nano Letters**, v. 15, n. 9, p. 6182–6186, 2015.

XIA, S.-Y. et al. Rh-doped h-BN monolayer as a high sensitivity SF6 decomposed gases sensor: A DFT study. **Applied Surface Science**, v. 536, p. 147965, 2021.

XU, C.; LUO, X. First-Principles Investigation of Graphenylene as a Long-Life Cathode

Material in Aluminum Ion Batteries. **ACS Applied Energy Materials**, v. 5, n. 4, p. 4970–4975, 2022.

XU, J. et al. Inorganic graphenylene as a promising novel boron nitrogen membrane for hydrogen purification: a computational study. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 17, p. 10285–10293, 2017.

YANG, S. et al. A DFT study of CO adsorption on the pristine, defective, In-doped and Sb-doped graphene and the effect of applied electric field. **Applied Surface Science**, v. 480, p. 205–211, 2019.

YANG, Y. et al. Graphene based materials for biomedical applications. **Materials Today**, v. 16, n. 10, p. 365–373, 2013.

YOUNG, D. C. **Computational Chemistry**. New York, Wiley, 2001.

YU, Y. X. Graphenylene: A promising anode material for lithium-ion batteries with high mobility and storage. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 43, p. 13559–13566, 2013.

ZHANG, S. et al. Penta-graphene: A new carbon allotrope. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 8, p. 2372–2377, 2015.

ZHANG, Y.-H. et al. Tuning CO sensing properties and magnetism of MoS2 monolayer through anchoring transition metal dopants. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1104, p. 12–17, mar. 2017.

ZHAO, J. et al. Two-Dimensional Gallium Oxide Monolayer for Gas-Sensing Application. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 12, n. 24, p. 5813–5820, 2021.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 19,. 2006.

ZHAO, Z. et al. Gas-Sensing Properties of the SiC Monolayer and Bilayer: A Density Functional Theory Study. **ACS Omega**, v. 5, n. 21, p. 12364–12373, 2020.

ZHENG, Y. et al. Synthesis and photoluminescence of graphdiyne. **New Carbon Materials**, v. 33, n. 6, p. 516–521, 2018.

ZHOU, L.-J.; HOU, Z. F.; WU, L.-M. First-Principles Study of Lithium Adsorption and Diffusion on Graphene with Point Defects. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 41, p. 21780–21787, 2012.

ANEXO I: Funções de base (*basis set*)

C_6-311d11G_valenzano_2006

6 6
0 0 6 2.0 1.00
 0.4563240000D+04 0.1966650000D-02
 0.6820240000D+03 0.1523060000D-01
 0.1549730000D+03 0.7612690000D-01
 0.4445530000D+02 0.2608010000D+00
 0.1302900000D+02 0.6164620000D+00
 0.1827730000D+01 0.2210060000D+00
0 1 3 4.0 1.00
 0.2096420000D+02 0.1146600000D+00 0.4024870000D-01
 0.4803310000D+01 0.9199990000D+00 0.2375940000D+00
 0.1459330000D+01 -0.3030680000D-02 0.8158540000D+00
0 1 1 0.0 1.00
 0.4834560000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
0 1 1 0.0 1.00
 0.1455850000D+00 0.1000000000D+01 0.1000000000D+01
0 3 1 0.0 1.0
 2.0 .1000000000D+01
0 3 1 0.0 1.0
 0.6 .1000000000D+01

Si_pob_TZVP_2012

14 10
0 0 7 2.0 1.0
44773.358078 0.00055914765868
6717.1992104 0.00432060401890
1528.8960325 0.02218709646000
432.54746585 0.08648924911600
140.61505226 0.24939889716000
49.857636724 0.46017197366000

18.434974885 0.34250236575000
0 0 3 2.0 1.0
86.533886111 0.02130006300700
26.624606846 0.09467613931800
4.4953057159 -0.32616264859000
0 0 2 2.0 1.0
2.1035045710 1.39808038500000
1.0106094922 0.63865786699000
0 0 1 0.0 1.0
0.7422443800 1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.2160762500 1.00000000000000
0 2 5 6.0 1.0
394.47503628 0.00262856939590
93.137683104 0.02055625774900
29.519608742 0.09207026280100
10.781663791 0.25565889739000
4.1626574778 0.42111707185000
0 2 1 2.0 1.0
1.4499318500 1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.5949286700 1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.1146786100 1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.5074090300 1.00000000000000

Fe_pob_TZVP_2012

26 14
0 0 8 2.0 1.0
300784.84637 0.00022806273096
45088.970557 0.00176817887610
10262.516317 0.00919270834900

2905.2897293 0.03735549580700
946.11487137 0.12151108426000
339.87832894 0.28818881468000
131.94425588 0.41126612677000
52.111494077 0.21518583573000
0 0 4 2.0 1.0
329.48839267 -0.02474521647700
101.92332739 -0.11683089050000
16.240462745 0.55293621136000
6.8840675801 0.53601640182000
0 0 2 2.0 1.0
10.470693782 -0.22912708577000
1.7360039648 0.71159319984000
0 0 1 2.0 1.0
1.7565166800 1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.77548354 1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.1058918100 1.00000000000000
0 2 6 6.0 1.0
1585.3959970 0.00237939601790
375.38006499 0.01925315475500
120.31816501 0.09002183653600
44.788749031 0.25798172356000
17.829278584 0.41492649744000
7.2247153786 0.24207474784000
0 2 3 6.0 1.0
28.143219756 -0.02904175515200
3.8743241412 0.55312260343000
1.5410752281 0.96771136842000
0 2 1 0.0 1.0
0.9336590800 1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.1999999900 1.00000000000000

0 3 4 6.0 1.0
61.996675034 0.01197197225500
17.873732552 0.07321013541000
6.2744782934 0.23103094314000
2.3552337175 0.39910706494000
0 3 1 0.0 1.0
0.8417158200 1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.2611100300 1.00000000000000
0 4 1 0.0 1.0
1.5980000000 1.00000000000000

Mn_pob_TZVP_2012

25 14
0 0 8 2.0 1.0
277185.00153 0.00022838385133
41550.769890 0.00177076503750
9455.9700152 0.00920772099940
2676.5206482 0.03741597182500
871.46687530 0.12164861426000
312.98306420 0.28824392499000
121.44454051 0.41041600847000
47.922598829 0.21372375145000
0 0 4 2.0 1.0
303.66723163 -0.02458992614000
93.881403187 -0.11602608038000
14.879421214 0.55112059677000
6.2865200745 0.53707560756000
0 0 2 2.0 1.0
9.4858591337 -0.22889262695000
1.5698706158 0.71196169587000
0 0 1 2.0 1.0
2.1881832800 1.00000000000000

0 0 1 0.0 1.0
 0.6599294200 1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
 0.1011885900 1.00000000000000
0 2 6 6.0 1.0
 1444.7978182 0.0023994136455
 342.06551197 0.0193692868640
 109.58400891 0.0902361089880
 40.747988173 0.2574546785100
 16.188626566 0.4127235195800
 6.5484505964 0.2408770000700
0 2 3 6.0 1.0
 25.357086437 -0.0287071740580
 3.4830168782 0.5520810071200
 1.3858800906 0.9722690137900
0 2 1 0.0 1.0
 1.1854291400 1.0000000000000
0 2 1 0.0 1.0
 0.5353715500 1.0000000000000
0 3 4 5.0 1.0
 56.563189119 0.0115432452950
 16.278734711 0.0702998459870
 5.6964273914 0.2245077082100
 2.1411147942 0.3970306543400
0 3 1 0.0 1.0
 0.7529196500 1.0000000000000
0 3 1 0.0 1.0
 0.2283584800 1.0000000000000
0 4 1 0.0 1.0
 1.3260000000 1.0000000000000

Co_pob_TZVP_2012

27 14

0 0 8 2.0 1.0
325817.01553 0.00022568462484
48839.636453 0.00174993975330
11114.937307 0.00910031340970
3146.1603642 0.03699625683700
1024.4378465 0.12044269621000
368.02508816 0.28598731649000
142.91229205 0.40908312004000
56.482649209 0.21500145739000
0 0 4 2.0 1.0
356.40298318 -0.02476705967800
110.31165215 -0.11702139134000
17.659634834 0.55215522200000
7.5059030479 0.53246877060000
0 0 2 2.0 1.0
11.501807176 -0.22942470077000
1.9081994606 0.71180933514000
0 0 1 2.0 1.0
2.6083233500 1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.7955677300 1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.1356673700 1.00000000000000
0 2 6 6.0 1.0
1731.1369144 0.00239057676850
409.91750438 0.01938299996700
131.45648578 0.09090544850900
48.987439714 0.26146681577000
19.537078992 0.42157264570000
7.9287281634 0.24571813557000
0 2 3 6.0 1.0
31.076017584 -0.02943806997300
4.2835180697 0.55615568168000
1.7022921563 0.96772195064000

0 2 1 0.0 1.0
1.1628100700 1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.7018644100 1.00000000000000
0 3 4 7.0 1.0
68.140745239 0.01198384536000
19.685241019 0.07368854047500
6.9322128825 0.23085496779000
2.6025125694 0.39281059225000
0 3 1 0.0 1.0
0.9207081800 1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.2922317400 1.00000000000000
0 4 1 0.0 1.0
1.9030000000 1.00000000000000

O_pob_TZVP_2012

8 8
0 0 6 2.0 1.0
27032.382631 0.00021726302465
4052.3871392 0.00168386621990
922.32722710 0.00873956162650
261.24070989 0.03523996880800
85.354641351 0.11153519115000
31.035035245 0.25588953961000
0 0 2 2.0 1.0
12.260860728 0.39768730901000
4.9987076005 0.24627849430000
0 0 1 0.0 1.0
1.0987136000 1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.3565870100 1.00000000000000
0 2 4 4.0 1.0

63.274954801 0.0060685103418
14.627049379 0.0419125758240
4.4501223456 0.1615384108800
1.5275799647 0.3570695131100
0 2 1 0.0 1.0
0.5489735000 1.0000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.1858671100 1.0000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.2534621300 1.0000000000000

ANEXO II: Arquivo de informação cristalográfica (CIF)

IGP-SiC

```
# CIF file created by Nicolas F. Martins
data_findsym-output
_audit_creation_method FINDSYM

_cell_length_a     8.3579700000
_cell_length_b     8.3579700000
_cell_length_c     20.0000000000
_cell_angle_alpha  90.0000000000
_cell_angle_beta   90.0000000000
_cell_angle_gamma  120.0000000000
_cell_volume       1209.9355668258

_symmetry_space_group_name_H-M "P 6/m"
_symmetry_Int_Tables_number 175
_space_group.reference_setting '175:-P 6'
_space_group.transform_Pp_abc a,b,c;0,0,0

loop_
_space_group_symop_id
_space_group_symop_operation_xyz
1 x,y,z
2 x-y,x,z
3 -y,x-y,z
4 -x,-y,z
5 -x+y,-x,z
6 y,-x+y,z
7 -x,-y,-z
8 -x+y,-x,-z
9 y,-x+y,-z
10 x,y,-z
11 x-y,x,-z
```

```
12 -y,x-y,-z

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_symmform
C1  C    6 j  0.32402  0.44890  0.00000  1.00000 Dx,Dy,0
Si1 Si   6 j  0.87945  0.54490  0.00000  1.00000 Dx,Dy,0

# end of cif
```

ANEXO III: Produção científica durante o período do mestrado

Artigos publicados:

1. **N.F. Martins**, G.S.L. Fabris, A.S. Maia, A.R. Albuquerque, J.R. Sambrano, **Inorganic graphenylene-like silicon carbide as anode material for Na batteries**, FlatChem. 35 (2022) 100410. https://doi.org/10.1016/j.flatc.2022.100410. ***IF: 5.9***

2. J.A.S. Laranjeira, **N.F. Martins**, S.A. Azevedo, G.S.L. Fabris, J.R. Sambrano, **One- and two-dimensional penta-graphene-like structures**, Mater. Today Commun. 35 (2023) 106090. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106090. ***IF: 3.7***

3. **N.F. Martins**, J.A.S. Laranjeira, S.A. Azevedo, G.S.L. Fabris, J.R. Sambrano, **Structural, electronic and mechanical properties of a novel graphenylene-like structure based on GeC**, J. Phys. Chem. Solids. 181 (2023) 111518. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111518. ***IF: 4.3***

4. J.A.S. Laranjeira, **N.F. Martins**, S.A. Azevedo, G.S.L. Fabris, J.R. Sambrano, **Novel octa-graphene-like structures based on GaP and GaAs**, J. Mol. Model. 29 (2023) 202. https://doi.org/10.1007/s00894-023-05608-2. ***IF: 2.1***

5. S.A. Azevedo, J. A. S. Laranjeira, **N.F. Martins**, J.R. Sambrano, **Ag doping effect on electronic and thermoelectric properties of SrTiO3 (0 0 1) surface**, Comput. Mater. Sci. 227 (2023) 112274. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2023.112274. ***IF: 3.1***

6. **N.F. Martins**, A.S. Maia, J.A.S. Laranjeira, G.S.L. Fabris, A.R. Albuquerque, J.R. Sambrano, **Hydrogen storage on the lithium and sodium-decorated inorganic graphenylene**, Int. J. Hydrogen Energy. (2023). https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.328. ***IF: 8.1***

7. J.A.S. Laranjeira, **N.F. Martins**, P.A. Denis, J.R. Sambrano, Graphenyldiene : **A new sp 2 -graphene-like nanosheet**, Carbon Trends. (2024) 100321. https://doi.org/10.1016/j.cartre.2024.100321. ***IF: 3.1***

8. J.A.S. Laranjeira, S.A. Azevedo, **N.F. Martins**, F.A. La Porta, E. Longo, J.R. **Sambrano, Insights into the role of surface properties on the optical, electronic and nanoparticles morphology of scheelite BaMoO4**, Surfaces and Interfaces. 46 (2024) 103894. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.103894. ***IF: 5.7***

9. **Martins, N.**, Laranjeira, J. A. S., de Azevedo, S. & Sambrano, J. Strain Engineering to Improve the Electronic and Photocatalytic Properties of the Inorganic Graphenylene Based on SiC. *ACS Appl. Electron. Mater.* (2024) doi:10.1021/acsaelm.4c00245. ***IF: 4.3***

10. J. A. S. Laranjeira, **N.F. Martins**, P.A. Denis, J.R. Sambrano, A novel and promising Penta-Octa-Based silicon carbide semiconductor, FlatChem. 46 (2024) 100691. https://doi.org/10.1016/j.flatc.2024.100691. ***IF: 5.9***

11. J.A.S. Laranjeira, **N. Martins**, P.A. Denis, J. Sambrano, Unveiling a New 2D Semiconductor: Biphenylene-Based InN, ACS Omega. 9 (2024) 28879–28887. https://doi.org/10.1021/acsomega.4c03511. ***IF: 3.7***

Artigos aceitos para publicação:

1. **N.F. Martins**, J. A. S. Laranjeira, P.A. Denis, J.R. Sambrano, Ag decoration as a strategy to enhance the methanol and ethanol sensing on the biphenylene sheet, Surfaces and Interfaces, XXXX. ***IF: 5.7***

Capítulos de livro:

- **N.F. Martins**, G.S.L. Fabris, A.R. Albuquerque, R. Paupitz, J.R. Sambrano, **Graphenylene-Like Structures as a New Class of Multifunctional Materials Alternatives to Graphene**, in: 2022: pp. 209–230. https://doi.org/10.1007/978-3-031-07622-0_7.

ANEXO IV: Participação em eventos, encontros e reuniões científicas

1. Encontro "XX Brazilian MRS Meeting", Foz do Iguaçu, Brasil, **2022**, organizado pela Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMAT) - forma presencial.

2. Escola "1st Machine Learning School for Materials", **2022**, organizada pelo Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) - forma virtual.

3. Simpósio "IX Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular (SEEDMOL)", Brasília, Brasil, **2022**, organizado pelo Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB) – forma presencial.

4. Escola "Theoretical Solid-State Chemistry: theory, modelling, and simulation", Zaragoza, Espanha, **2023**, organizada pelo *Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire* (CECAM) - forma presencial (realizada durante estágio de pesquisa no exterior).

5. Escola "Advanced Quantum ESPRESSO school: Hubbard and Koopmans functional from linear response", Pavia, Itália, **2023**, organizada pela Università di Pavia – forma presencial (realizada durante estágio de pesquisa no exterior).

6. Congresso "XLIX Torino Congress of the Physical Chemistry Division of the Società Chimica Italiana SCI", Torino, Itália, **2023**, organizado pela Società Chimica Italiana (SCI) – forma presencial (realizado durante estágio de pesquisa no exterior).

7. Congresso "XLVI International Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression (QUITEL)", Montevidéu, Uruguai, **2023**, organizado pelo comitê científico do QUITEL – forma presencial.

8. Reunião "5ª Reunião Técnica do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT)", Bauru, Brasil, **2023**, organizado pelo POSMAT – forma presencial.

ANEXO V: Apresentação de trabalhos em eventos, encontros e reuniões científicas

1. Trovatto, L. M.; Laranjeira, J. A.; **Martins N. F.**; Sambrano, J. R. . **Estudo teórico de nanotubos porosos de silício**. XXXIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP (2022), forma presencial (POSTER).

2. Laranjeira, J. A.; Azevedo, S. A.; **Martins, N. F.** ; Sambrano, J. R.. **A DFT PERIODIC STUDY OF THE AG2XO4 (X = MO OR W) SURFACE-DEPENDENT PROPERTIES AND THEIR MORPHOLOGIES**. XXV Encontro Nacional de Modelagem Computacional (XXV ENMC), XIII Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais (XIII ECTM), 9a Conferência Sul em Modelagem Computacional (9º MCSul) e o IX Seminário e Workshop em Engenharia Oceânica (IX SEMENGO) (2022), forma online (POSTER).

3. Azevedo, S. A.; Laranjeira, J. A.; **Martins, N. F.**; Sambrano, J. R.. **Estudo da reatividade química, da bixina.** XXV Encontro Nacional de Modelagem Computacional (XXV ENMC), XIII Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais (XIII ECTM), 9a Conferência Sul em Modelagem Computacional (9º MCSul) e o IX Seminário e Workshop em Engenharia Oceânica (IX SEMENGO) (2022), forma online (POSTER).

4. **Martins, N. F.**; Albuquerque, Anderson R.; Sambrano, J. R.. **The detection activity of Mn-doped SiC monolayer for CO and CO2 gases: A DFT approach**. Encontro "XX Brazilian MRS Meeting", Foz do Iguaçu, Brasil, **2022**, organizado pela Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMAT) (2022) - forma presencial (POSTER).

5. **Martins, N. F.**; Laranjeira, J. A.; Azevedo, S. A.; Sambrano, J. R.. **Structural, electronic and mechanical properties of a new two-dimensional GeC monolayer.** IX Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular (SEEDMOL) (2022) – forma presencial (APRESENTAÇÃO ORAL).

6. **Martins, N. F.**; Laranjeira, J. A.; Azevedo, S. A.; Sambrano, J. R.. **DFT study of Li, Na and K diffusion on the SiC-based octa-graphene.** IX Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular (SEEDMOL) (2022) – forma presencial (POSTER).

7. Laranjeira, J. A.; **Martins, N. F.**; Azevedo, S. A.; Sambrano, J. R.. **New buckled porous nanosheets: octa-GaP and octa-GaAs.** IX Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular (SEEDMOL) (2022) – forma presencial (POSTER).

8. Laranjeira, J. A.; Azevedo, S. A.; **Martins, N. F.**; Sambrano, J. R.. **DFT study of graphene/SnS_2 van der Waals heterostructure.** IX Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular (SEEDMOL) (2022) – forma presencial (POSTER).

9. Sambrano, J. R.; **Martins, N. F.**; Laranjeira, J. A.; Azevedo, S. A.. **Inorganic graphenylene as a potential 2D membrane for toxic gas separation.** IX Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular (SEEDMOL) (2022) – forma presencial (POSTER).

10. **Martins, N. F.**; Marana, N. L.; Ribaldone, C.; Casassa, S. M.; Sambrano, J. R.. **The CO and CO2 detection activity on the SiC graphenylene nanosheet**. XLIX Torino Congress of the Physical Chemistry Division of the Società Chimica Italiana SCI (2023) – forma presencial (POSTER).

11. Laranjeira, J. A.; **Martins, N. F.**; Azevedo, S. A.; Sambrano, J. R.. **Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Óxidos de Metal de Transição com Estrutura Rutilo (MO2, M = V, Cr, Fe, Co e Cu)**. 5ª Reunião Técnica do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) (2023) – forma presencial (APRESENTAÇÃO ORAL).

12. Laranjeira, J. A.; **Martins, N. F.**; Sambrano, J. R.. Graphenyldiene: **A promising carbon-sp^2 membrane for K storage.** 5ª Reunião Técnica do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) (2023) – forma presencial (POSTER).

13. **Martins, N. F.**; Laranjeira, J. A.; Sambrano, J. R.. **Octagraphene-like siligene (SiGe) nanosheets: a novel buckled two-dimensional material with promising Properties.** 5ª Reunião Técnica do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) (2023) – forma presencial (POSTER).

14. **Martins, N. F.**; Laranjeira, J. A.; Maia, A. S.; Sambrano, J. R.. **DFT study of the hydrogen storage on the lithium and sodium-decorated SiC-based graphenylene nanosheet.** 5ª Reunião Técnica do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) (2023) – forma presencial (APRESENTAÇÃO ORAL).

15. **Martins, N. F.**; Laranjeira, J. A.; Maia, A. S.; Sambrano, J. R.. **Hydrogen storage performance of lithium decorated SiC graphenylene nanosheet.** XLVI International Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression (QUITEL) (2023) – forma presencial (APRESENTAÇÃO ORAL).