

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Instituto de Física e Matemática

Programa de Pós-Graduação em Física



Dissertação de Mestrado

**Estudo Computacional da Adsorção de
Baicaleína em Substratos de Grafeno e Ouro
via DFT**

Thiago Ferreira Santos

Pelotas, 2024

Thiago Ferreira Santos

**Estudo Computacional da Adsorção de Baicaleína em
Substratos de Grafeno e Ouro via DFT**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski

Pelotas

2024

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

S237e Santos, Thiago Ferreira

Estudo computacional da adsorção de baicaleína em substratos de grafeno e ouro via DFT [recurso eletrônico] / Thiago Ferreira Santos ; Maurício Jeomar Piotrowski, orientador. — Pelotas, 2024.
105 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2024.

1. Teoria do Funcional da Densidade. 2. Adsorção Molecular. 3. Grafeno. 4. Ouro. I. Piotrowski, Maurício Jeomar, orient. II. Título.

CDD 541.3453

Elaborada por Ubirajara Buddin Cruz CRB: 10/901

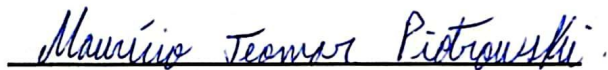
Thiago Ferreira Santos

Estudo Computacional da Adsorção de Baicaleína em Substratos de Grafeno e Ouro via DFT

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física,
Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade
Federal de Pelotas.

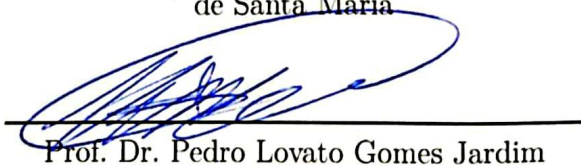
Data da Defesa: 29 de fevereiro de 2024

Banca examinadora:



Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski
(Orientador)

Doutor em Física pela Universidade Federal
de Santa Maria



Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim
Doutor em Física pela Universidade Federal

Documento assinado digitalmente



ELIZANE EFIGENIA DE MORAES

Data: 29/02/2024 17:27:26-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dra. Elizane Efigenia de Moraes
Doutora em Física pela Universidade Federal
do Rio Grande do Sul

Pelotas
2024

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais manifesto meu carinho e gratidão por apoiar minhas decisões relacionadas aos estudos. Agradeço a toda criatura que, de alguma maneira, contribuiu de modo agradável na minha jornada ou trajetória.

Gostaria de expressar minha gratidão ao Prof. Dr. Maurício Piotrowski pela orientação e ensinamentos. Me considero privilegiado pela oportunidade de aprender sob a orientação de uma mente erudita.

À Universidade Federal de Pelotas, ao Departamento de Física, ao Programa de Pós-Graduação em Física, ao Grupo Teórico-Computacional de Matéria Condensada (GTCMC), aos professores que contribuíram na minha formação e aprendizado, manifesto minha gratidão.

Por último, mas não menos importante, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos, que possibilitou a continuidade da minha formação acadêmica.

“Tinha a impressão de que toda a sua vida era uma espécie de sonho, e às vezes se perguntava de quem era aquele sonho, e se o dono do sonho estaria se divertindo.”

(Douglas Adams - O guia do mochileiro das galáxias)

RESUMO

SANTOS, Thiago Ferreira. **Estudo Computacional da Adsorção de Baicaleína em Substratos de Grafeno e Ouro via DFT**. 2024. 72 f. dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

Os flavonoides formam uma extensa categoria de metabólitos secundários pertencentes à classe dos polifenóis, encontrados em diversas espécies de plantas, como *Scutellaria baicalensis* Georgi, um fitoterápico que contém a molécula baicaleína (BCL), denotada por $C_{15}H_{10}O_5$, como o principal composto bioativo utilizado no auxílio de tratamento de doenças. É fundamental uma ampla compreensão dos efeitos da BCL em seres humanos, considerando parâmetros como a dosagem apropriada e potenciais efeitos associados à superdosagem. Assim, faz-se necessário desenvolver e/ou aprimorar mecanismos de detecção de BCL, que sejam simples, miniaturizados, de baixo custo e altamente sensíveis. Nesta dissertação de mestrado encontram-se as descrições de um estudo teórico da adsorção de baicaleína em substratos de grafeno e ouro via Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Os sistemas baseados nos diferentes substratos de grafeno e superfície de metal de transição para adsorção de BCL foram: (i) grafeno pristino (GRPR); (ii) grafeno com monovacância (GRMV); (iii) grafeno dopado com oxigênio (GRDP); adicionalmente, (iv) superfície Au(111) (S1A). Inicialmente, este estudo foi balizado na confecção dos sistemas em regime isolado, nos quais a BCL, os substratos de grafeno e ouro foram analisados, seguido dos testes de convergência. A confecção dos sistemas isolados visa incorporar uma área de superfície adequada para acomodar a BCL no processo de adsorção. Após a definição, otimização via DFT e caracterização dos sistemas em regime isolado, compostos pelo adsorbato (BCL) e pelos substratos, procedeu-se com as adsorções de BCL sobre os substratos através de simulações de dinâmica molecular *ab initio* (AIMD). A partir das adsorções moleculares, foi possível verificar o comportamento das alterações relacionadas à interação ao nível atômico entre molécula e substrato a fim de obter um conjunto de sistemas adsorvidos de maior estabilidade em termos energéticos. Os valores obtidos para as energias de adsorção e interação são energeticamente favoráveis em relação aos sistemas combinados. Ao verificar os principais comportamentos de interação, ressalta-se que o tipo de ligação atuante na adsorção de BCL nos substratos GRPR, GRDP e S1A são caracterizadas pela fisissorção, com BCL interagindo paralelamente em relação aos substratos. Em contrapartida, o tipo de ligação atuante na adsorção de BCL na estrutura

GRMV é definida pela quimissorção, onde a molécula de estudo foi adsorvida via ligações químicas. A análise da interação e adsorção BCL nos diferentes substratos ressalta a relevância deste estudo na combinação das estruturas e no estabelecimento de mecanismos de detecção. Em última instância, a investigação da adsorção de BCL nos substratos GRPR, GRMV, GRDP e S1A contribui para a compreensão da interação molecular ao nível atômico.

Palavras-chaves: Teoria do Funcional da Densidade, Adsorção Molecular; Grafeno; Ouro.

ABSTRACT

SANTOS, Thiago Ferreira. **Computational Study of Baicalein Adsorption in Graphene and Gold Substrates via DFT**. 2024. 72 f. Dissertation (Master in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

Flavonoids form an extensive category of secondary metabolites belonging to the polyphenol class, found in various plant species, such as *Scutellaria baicalensis Georgi*, a herbal medicine that contains the molecule baicalein (BCL), denoted by $C_{15}H_{10}O_5$, as the main bioactive compound used to aid in the treatment of diseases. A broad understanding of the effects of BCL in humans is essential, considering parameters such as appropriate dosage and potential effects associated with overdose. It is therefore necessary to develop and/or improve simple, miniaturized, low-cost and highly sensitive mechanisms for detecting BCL. This master's thesis describes a theoretical study of the adsorption of baicalein on graphene and gold substrates via Density Functional Theory (DFT). The systems based on different graphene substrates and transition metal surfaces for the adsorption of BCL were: (i) pristine graphene (GRPR); (ii) graphene with monovacancy (GRMV); (iii) oxygen-doped graphene (GRDP); additionally, (iv) Au(111) surface (S1A). Initially, this study was based on the confection of systems in the isolated regime, in which the BCL, graphene and gold substrates were analyzed, followed by convergence tests. The confection of the isolated systems aims to incorporate an adequate surface area to accommodate the BCL in the adsorption process. After defining, optimizing via DFT and characterizing the isolated systems, composed of the adsorbate (BCL) and the substrates, we proceeded with the adsorption of BCL on the substrates via ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations. From molecular adsorptions, it was possible to verify the behavior of changes related to the interaction at the atomistic level between molecule and substrate in order to obtain a set of adsorbed systems with greater stability in energetic terms. The values obtained for the adsorption and interaction energies are energetically favorable in relation to the combined systems. When verifying the main interaction behaviours, it should be noted that the type of bond acting on the adsorption of BCL on the GRPR, GRDP and S1A substrates is characterized by physisorption, with BCL interacting in parallel with the substrates. In contrast, the type of bond acting on the adsorption of BCL on the GRMV structure is defined by chemisorption, where the study molecule was adsorbed via chemical bonds. The analysis of BCL interaction and adsorption on the different substrates

highlights the relevance of this study in combining structures and establishing detection mechanisms. Ultimately, the investigation of BCL adsorption on GRPR, GRMV, GRDP and S1A substrates contributes to the understanding of the molecular interaction at the atomistic level.

Keywords: Density Functional Theory; Molecular Adsorption; Graphene; Gold.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura molecular da baicaleína.	12
Figura 2 – Ilustração esquemática do sistema eletroquímico composto por três eletrodos conectados ao potenciostato para medição de voltametria cíclica.	15
Figura 3 – Ciclo do sinal de excitação do potencial.	16
Figura 4 – Voltamograma cíclico.	17
Figura 5 – Sistema de coordenadas para um sistema composto por dois elétrons e dois núcleos.	25
Figura 6 – Representação do <i>ansatz</i> de Kohn-Sham para partículas interagentes e não-interagentes.	33
Figura 7 – Ciclo autoconsistente da DFT.	37
Figura 8 – Representação das contribuições da função de onda real.	50
Figura 9 – Energia de ligação das estruturas GRPR e GRMV em função da grade de pontos \mathbf{k}	65
Figura 10 – Energia de ligação das estruturas GRPR e GRMV em função da descrição EDIFF.	66
Figura 11 – Energia de ligação das estruturas GRPR e GRMV em função da descrição EDIFFG.	67
Figura 12 – Energia de ligação das estruturas GRPR e GRMV em função da descrição ENCUT.	68
Figura 13 – Molécula BCL, onde (a) vista superior; (b) vista frontal.	69
Figura 14 – Estrutura bidimensional GRPR com tamanho 6×6 , onde (a) vista superior; (b) vista frontal.	70
Figura 15 – Estrutura bidimensional GRMV com tamanho 6×6 , onde (a) vista superior; (b) vista frontal.	70
Figura 16 – Estrutura bidimensional GRDP com tamanho 6×6 , onde (a) vista superior; (b) vista frontal.	71
Figura 17 – Superfície S1A com quatro camadas de Au(111), onde (a) vista superior; (b) vista frontal.	73
Figura 18 – Estrutura bidimensional GRMV não simétrica com tamanho 6×6 , onde (a) vista superior; (b) vista frontal.	73
Figura 19 – Processo de obtenção dos suportes baseados no grafeno e da molécula BCL para adsorção molecular, otimização estrutural e análises.	75
Figura 20 – Representação esquemática de BCL com os possíveis substratos: GRPR, GRMV, GRDP e S1A.	76

Figura 21 – Configurações mais estáveis da adsorção de BCL na estrutura GRPR, onde (a), (b), (c) vista superior; (d), (e), (f) vista frontal.	78
Figura 22 – Configurações mais estáveis da adsorção de BCL na estrutura GRMV, onde (a), (b), (c) vista superior; (d), (e), (f) vista frontal.	79
Figura 23 – Configurações mais estáveis da adsorção de BCL na estrutura GRDP, onde (a), (b), (c) vista superior; (d), (e), (f) vista frontal.	80
Figura 24 – Configurações mais estáveis da adsorção de BCL na estrutura S1A, onde (a), (b), (c) vista superior; (d), (e), (f) vista frontal.	81
Figura 25 – Função de localização de elétrons (ELF) das configurações de menor energia: (a), (b), (c), (d) vista superior; (e), (f), (g), (h) vista frontal. A isosuperfície é igual a 0,50 em (a) – (c) e 0,15 em (d). Os átomos de hidrogênio (H), carbono (C), oxigênio (O) e ouro (Au) são identificados pelas cores rosa claro, marrom, vermelho e laranja claro, respectivamente. A isosuperfície da função localização eletrônica é visualizada através da cor verde.	100
Figura 26 – Diferença de densidade de carga e isosuperfície (iso) das configurações de menor energia: (a), (b), (c), (d) vista superior; (e), (f), (g), (h) vista frontal. Os átomos hidrogênio (H), carbono (C), oxigênio (O) e ouro (Au) são representados pelas cores rosa, castanho, vermelho e laranja claro. A isosuperfície é representada pelas cores ciano e amarelo, que indicam depleção e acumulação de carga, respetivamente.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Informações estruturais da célula unitária do grafeno: parâmetros de rede (a, b, c), quantidade de átomos (C_n), ângulos (α, β, γ), volume (V), comprimento médio de ligação C–C (d_{c-c}) e energia de ligação (E_b). . .	63
Tabela 2	–	Teste de convergência das estruturas GRPR e GRMV com referência a grade de pontos \mathbf{k}	64
Tabela 3	–	Teste de convergência das estruturas GRPR e GRMV com referência ao EDIFF.	65
Tabela 4	–	Teste de convergência das estruturas GRPR e GRMV com referência ao EDIFFG.	66
Tabela 5	–	Teste de convergência das estruturas GRPR e GRMV com referência ao ENCUT.	68
Tabela 6	–	Energia relativa total (ΔE_{tot}), energia de adsorção (E_{ad}), distâncias mínimas de comprimento de ligação entre BCL e substrato ($d_{min}^{BCL-sub}$) e momento magnético total (m_T) das estruturas combinadas mais estáveis.	83
Tabela 7	–	Propriedades de adsorção das configurações BCL/GRPR, BCL/GRMV, BCL/GRDP e BCL/S1A: energia de adsorção (E_{ad}), energia de interação (E_{int}), energias de distorção (E_{dist}^{BCL} e E_{dist}^{sub}), distâncias mínimas de comprimento de ligação entre BCL e substratos ($d_{min}^{BCL-sub}$), desvio relativo para os comprimentos médios das ligações (Δd_{av}^{BCL} e Δd_{av}^{sub}) e cargas efetivas de Bader (q^{BCL} e q^{sub}).	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BCL	Baicaleína ($C_{15}H_{10}O_5$)
GRPR	Grafeno pristino
GRMV	Grafeno com monovacância
GRDP	Grafeno dopado com oxigênio
S1A	Superfície de Au(111)
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
PBE	<i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i>
vdW	van der Waals
ZB	Zona de Brillouin
PP	Pseudopotenciais
FCA	<i>Frozen Core Approximation</i>
AW	<i>Augmented Wave</i>
PAW	<i>Projector Augmented Wave</i>
MD	<i>Molecular Dynamics</i>
AIMD	<i>Ab Initio Molecular Dynamics</i>
VASP	<i>Vienna Ab-initio Simulation Package</i>
EDIFF	<i>Energy Difference</i>
EDIFFG	<i>Energy Difference Gradient</i>
ENCUT	<i>Energy Cutoff</i>
VESTA	<i>Visualization for Electronic and Structural Analysis</i>
SA	<i>Simulated Annealing</i>

SUMÁRIO

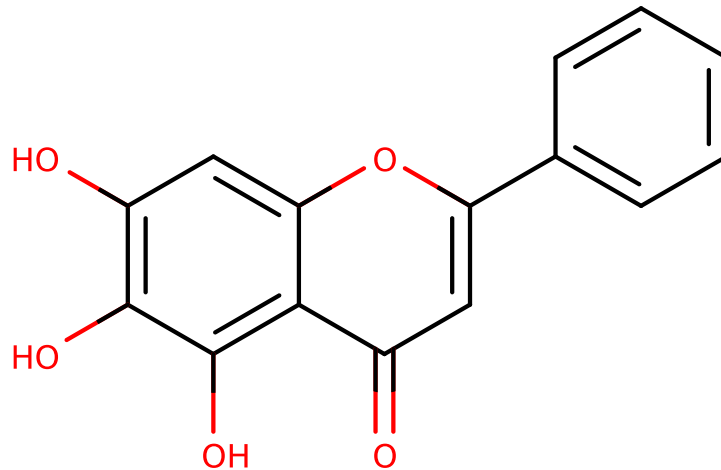
1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Métodos Analíticos e Ensaio Eletroquímicos	13
1.1.1	Voltametria Cíclica	14
1.2	Nanomateriais	18
1.2.1	Nanomateriais de Carbono	18
2	METODOLOGIA	23
2.1	Problema de Muitos Corpos	24
2.1.1	Hamiltoniano de muitos corpos	24
2.1.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	26
2.1.3	Problema de Estrutura Eletrônica	28
2.2	Teoria do Funcional da Densidade	29
2.2.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	30
2.2.2	Equações de Kohn-Sham	32
2.3	Funcionais de Troca e Correlação	38
2.4	Correções de van der Waals	42
2.5	Funções Base	45
2.5.1	Cálculos periódicos e não-periódicos	45
2.5.2	PAW	49
2.6	<i>Ab Initio Molecular Dynamics</i>	57
3	RESULTADOS	62
3.1	Sistemas Estudados e Detalhes Computacionais	62
3.2	Testes de Convergência	63
3.3	Suportes baseados no Grafeno e Baicaleína – isolados	69
3.4	Grafeno com monovacância não simétrica	73
3.5	Suportes baseados no Grafeno e Baicaleína – em interação	75
3.5.1	Análise da adsorção molecular	82
4	CONCLUSÃO	87
	REFERÊNCIAS	90

APÊNDICES	99
APÊNDICE A – FUNÇÃO DE LOCALIZAÇÃO ELETRÔNICA . .	100
APÊNDICE B – DIFERENÇA DE DENSIDADE DE CARGA E ISO- SUPERFÍCIE	101

1 INTRODUÇÃO

Os flavonoides constituem uma grande classe de metabólitos secundários polifenólicos que são encontrados em diversas plantas, a citar, *Scutellaria baicalensis Georgi*, remédio herbal de linhagem asiática (ZHAO et al., 2019). O principal componente responsável pelos efeitos farmacológicos desta erva é a baicaleína (5,6,7-trihidroxi-flavona), um flavonoide natural que apresenta extensas e auspiciosas atividades farmacológicas e biológicas, cuja estrutura molecular é denotada como $C_{15}H_{10}O_5$ (ROSSI et al., 2001; PALKO-LABUZ et al., 2017), representada pela Figura 1.

Figura 1 – Estrutura molecular da baicaleína.



Elaborado pelo autor.

A supracitada flavona possui múltiplas atividades farmacológicas/biológicas, incluindo propriedades anticancerígenas, anti-HIV, eliminação de radicais livres, auxiliando no tratamento de tumores, hepatites crônica e inflamatória (ZHAO et al., 2019; ROSSI et al., 2001; PALKO-LABUZ et al., 2017; PATWARDHAN et al., 2016; GAO et al., 1999), podendo desempenhar um efeito antitumoral no câncer de pulmão combinado com quimioterapia, incitando apoptose celular, bloqueando o ciclo celular e não permitindo a evolução da metástase do câncer de pulmão (SHIEH; LIU; LIN, 2000).

No entanto, a literatura científica carece de estudos relacionados aos efeitos colaterais que a superdosagem de baicaleína pode causar no humano. Assim, faz-se necessária uma compreensão abrangente dos efeitos da baicaleína em seres humanos, incluindo a dosagem adequada e possíveis efeitos de superdosagem (ZHANG; ZHANG; HE, 2013). Dessa maneira, métodos precisos para a determinação de baicaleína e estudos (QIAO et al., 2018) que viabilizem elucidar e explorar questões relacionadas ao mecanismo de quantificação e detecção molecular (WANG et al., 2011; ZHANG; ZHANG; HE, 2013) são necessários.

Partindo dessa premissa, a detecção da molécula que corresponde à baicaleína, de maneira precisa, é importante e significativa (ZHANG; ZHANG; HE, 2013; QIAO et al., 2018). Para fins clínicos, a detecção de BCL pode ser realizada em amostras de urina e de sangue humano via métodos eletroquímicos com a utilização de eletrodo de carbono modificado (WANG et al., 2011; TANDEL et al., 2017).

1.1 Métodos Analíticos e Ensaios Eletroquímicos

Um amplo espectro de métodos analíticos tem sido empregado, no que refere-se a detecção e quantificação da molécula baicaleína, os métodos analíticos comumente utilizados são: espectrofotometria UV-Vis (DU; ZHOU; YAO, 2008), quimioluminescência (OKAMOTO et al., 1993), técnicas de cromatografia (LIU; SHEU, 1994), eletroforese (CHEN; ZHANG; YE, 2000), cromatografia gasosa (LIN; TSAI; WEN, 1999), cromatografia em camada delgada (OKAMOTO et al., 1993; QIAO et al., 2018).

Não obstante, alguns métodos analíticos descritos acima apresentam baixa sensibilidade na detecção de compostos, exigindo uma preparação complexa das amostras, tornando-as inadequadas para monitoramento instantâneo local (QIAO et al., 2018; QIN et al., 2020). Além disso, apresentam um custo demasiadamente elevado e processos de análises demorados em relação aos métodos eletroquímicos, inviabilizando a aplicabilidade em condições clínicas ou em uso contínuo (SOUSA et al., 2022). Logo, métodos alternativos que atuam na detecção e quantificação da baicaleína que sejam simples, de baixo custo, miniaturizados, altamente sensíveis e aplicáveis em condições fisiológicas são de suma importância. Sendo assim, ensaios eletroquímicos têm sido explorados como uma alternativa para quantificar diversos compostos (*diuron*, *isoproturon*, *chlorotoluron*, *fenuron*) (MANI et al., 2015; ZHANG; LI; ZENG, 2015; MORAWSKI et al., 2020), já que são dotados de seletividade, alta velocidade de resposta, método operacional simplificado, sensibilidade e precisão ao analisar baixas concentrações de analitos, tal como, os métodos baseados em voltametria cíclica (WANG et al., 2011; ZHOU et al., 2012; ZHANG; ZHANG; HE, 2013; QIAO et al., 2018).

A técnica de voltametria, em especial a voltametria cíclica é uma técnica de medição potenciodinâmica aplicada não apenas para eletroanálise, mas também em vários ramos da ciência. Essa técnica é amplamente utilizada para obter informações quantitativas e qualitativas sobre processos e/ou sistemas eletroquímicos, moleculares e adsorptivos (HARRIS, 2005; PACHECO et al., 2013). A ideia elementar da técnica consiste em obter informações de uma espécie química através de curvas de corrente *versus* potencial, obtidas durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica composta de, no mínimo, dois eletrodos (eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência) (ALEIXO, 2003; PACHECO et al., 2013). Nesse procedimento, o potencial é aplicado entre os dois eletrodos

como uma varredura, ou seja, o potencial varia em função do tempo, enquanto a corrente e o potencial resultantes são registrados simultaneamente, originando o voltamograma. Nessa perspectiva, opções de eletrodos com potencial de utilização na interação com a molécula que corresponde à baicaleína possibilitam modificações da superfície do eletrodo. Assim, faz-se necessário realizar investigações aprofundadas e elucidativas atreladas a esse processo com o intuito de avançar na possibilidade de adsorver moléculas em determinados materiais.

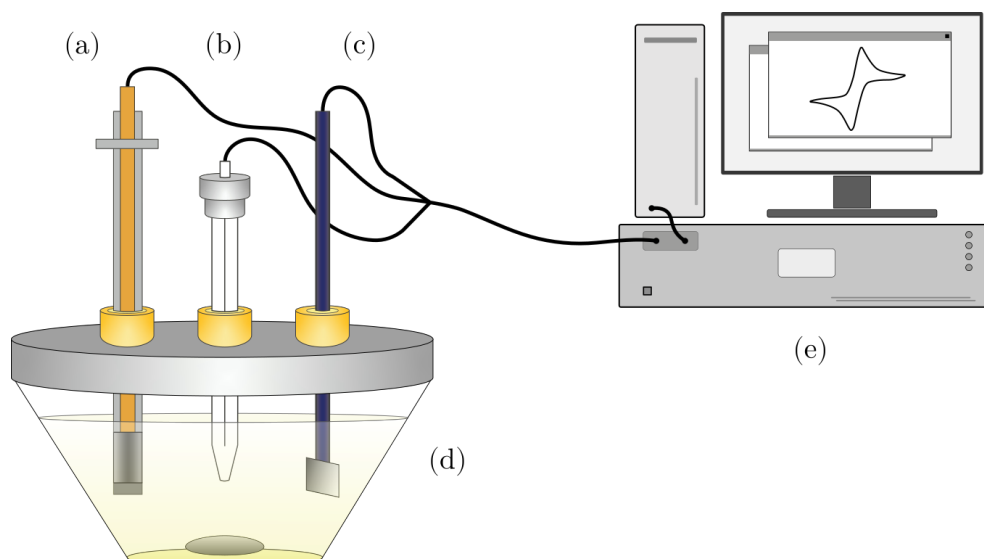
A detecção da baicaleína se destaca quando realizada via métodos eletroquímicos por se tratar de um método compacto que possibilita análise local e por incluir os seguintes aspectos: modificação do eletrodo, seleção do material do eletrodo, otimização dos parâmetros de detecção (LIANG et al., 2020) e inserção do procedimento de adsorção molecular. Os adsorventes, geralmente em formato de eletrodo, são baseados em materiais compostos de carbono (WANG et al., 2011; ZHANG; ZHANG; HE, 2013; GERBER; SERP, 2019) ou por nanomateriais como, por exemplo, grafeno e/ou nanotubos de carbono (ZHOU et al., 2012; QIAO et al., 2018; MARTIN; ESCARPA, 2014), os quais tornam favorável a adsorção molecular, principalmente no grafeno, devido à interação na rede planar bidimensional (KONG et al., 2014).

1.1.1 Voltametria Cíclica

Uma das principais vantagens da técnica de voltametria é que, além de ser considerada uma técnica simples, de baixo custo e alta sensibilidade, permite efetuar análises rápidas com nenhum ou quase nenhum procedimento de preparo da amostra, como pré-purificação ou separação para análise (GANESH; SWAMY, 2016). As análises voltamétricas são realizadas em uma célula eletroquímica composta por três eletrodos vinculados a um potenciostato, conforme Figura 2.

Figura 2 – Ilustração esquemática do sistema eletroquímico composto por três eletrodos conectados ao potenciostato para medição de voltametria cíclica.

(a) Eletrodo de trabalho; (b) eletrodo de referência; (c) contraeletrodo; (d) célula eletroquímica; (e) potenciostato.



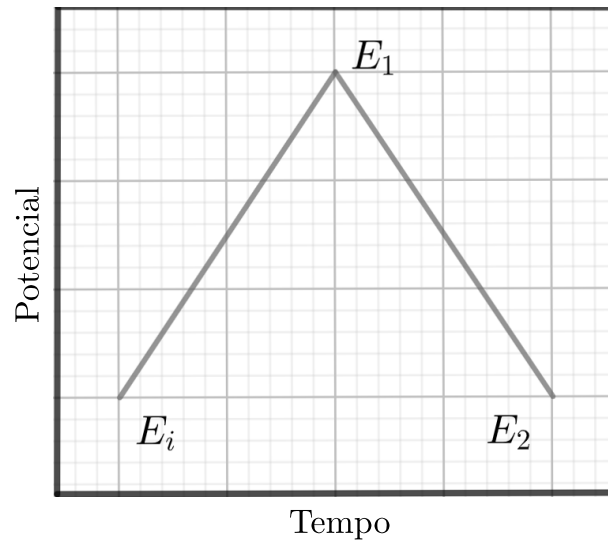
Elaborado pelo autor.

Cada eletrodo exerce uma função no sistema eletroquímico. No eletrodo de trabalho localizam-se as reações que envolvem o analito; o eletrodo de referência é utilizado para manter conhecido o potencial aplicado no eletrodo de trabalho, de modo que seja mantido polarizado; o contraeletrodo, também denominado eletrodo auxiliar, é responsável pela medição do fluxo de elétrons oriundo da reação de oxirredução, juntamente com o eletrodo de trabalho (PACHECO et al., 2013; FERNANDES, 2016). Ambos eletrodos são conectados ao potenciostato, que registra as grandezas físicas associadas ao processo eletroquímico, para posteriormente apresentá-las em forma de curvas características de corrente *versus* potencial, denominado voltamograma (FERNANDES, 2016).

A técnica de voltametria cíclica baseia-se na varredura e controle da variável potencial elétrico, quando ciclicamente, no tempo, é aplicado no eletrodo de trabalho um potencial elétrico variável, como mostra a ilustração esquemática, Figura 2. Durante esse processo, a corrente é monitorada. O processo eletroquímico se inicia com a aplicação de um potencial E_i no eletrodo de trabalho estacionário, em que nenhuma redução ocorre. Assim, o potencial é varrido linearmente até alcançar um valor discreto E_1 . Com o aumento do potencial para regiões mais negativas, ocorre a redução do analito, criando um pico de corrente proporcional a concentração do analito (KISSINGER; HEINEMAN, 1983; AUCÉLIO, 2004). Quando o potencial atinge um valor discreto, onde não há ocorrência de reações, o potencial é varrido no sentido reverso, decrescendo linearmente até E_2 . Assim, completa-se um ciclo do sinal de excitação do potencial, Figura 3. A varredura do sinal

pode ser de único ciclo ou múltiplos, dependendo das informações que se pretende obter.

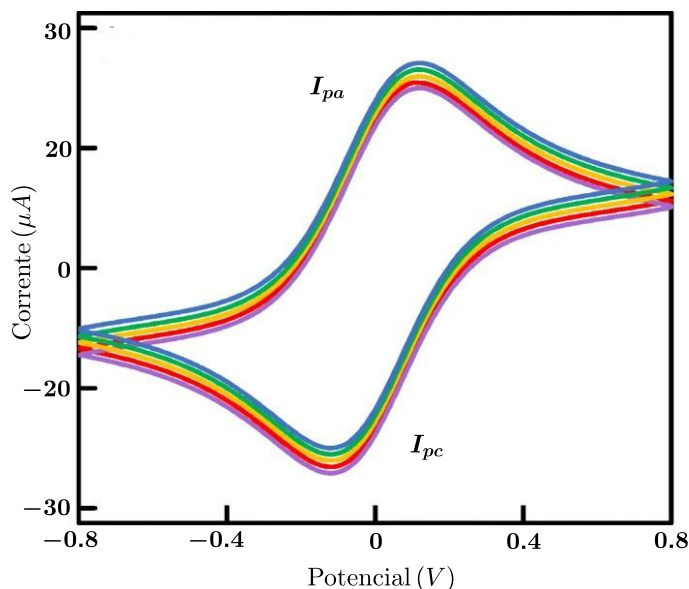
Figura 3 – Ciclo do sinal de excitação do potencial.



Elaborado pelo autor.

Assim, as informações sobre o analito são obtidas ao mensurar a magnitude da corrente elétrica, que denota os potenciais redox, durante o processo de varredura. Quando o potencial é varrido em regiões muito positivas, ocorre a oxidação das espécies e, na reversão, ocorre a redução, devido ao deslocamento do potencial para regiões negativas (PACHECO et al., 2013; SOUZA, 2011). O ciclo do sinal de excitação do potencial se repete inúmeras vezes. Esse ciclo é denominado voltamograma cíclico, Figura 4, onde a corrente em função do potencial é verificável. Através da análise do voltamograma cíclico é possível determinar a reversibilidade do analito, podendo ser definida como reversível, irreversível ou quase-reversível (ROBBINS, 2003).

Figura 4 – Voltamograma cíclico.



Adaptado de Oldham e Myland (2019).

Na interface do eletrodo ocorrem transferências de carga e reações eletródicas, denominados processos de oxidação e redução, que geram uma corrente elétrica. A corrente total é representada através de duas contribuições. A primeira contribuição refere-se a corrente faradaica, que está relacionada com a reação de transferência de elétrons na interface do eletrodo de trabalho (SILVA, 1998; PACHECO et al., 2013). A segunda contribuição refere-se a corrente capacitiva, que atua na separação de cargas na camada dupla entre a interface do eletrodo de trabalho e o analito, não ocorrendo transferência de carga por difusão (SILVA, 1998; FERNANDES, 2016).

Para situações em que a velocidade de transferência de carga é baixa, quando comparada com a velocidade de varredura, a concentração do analito oxidado e reduzido não estabelecem um equilíbrio dinâmico na interface do eletrodo. Nessa perspectiva, o coeficiente de transferência e a velocidade de transferência de carga devem ser considerados (PACHECO et al., 2013). Para o processo reversível, a velocidade de transferência das cargas é elevada, estabelecendo um equilíbrio dinâmico na interface do eletrodo. Nesse processo, os picos potenciais possuem valores constantes e a corrente de pico é inversamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial (SILVA, 1998).

Para o processo irreversível, a reação de oxirredução do analito no eletrodo de trabalho ocorre de maneira lenta. Desta forma, a reação na superfície do eletrodo é controlada pela taxa de transferência de carga. Nesse processo, ocorre apenas corrente de pico anódico ou catódico (PACHECO et al., 2013; AUCÉLIO, 2004). Para reações de eletrodo quase reversíveis, a corrente é controlada através da transferência de massa e transferência de carga. Ambos processos de transferência podem determinar a corrente

(SILVA, 1998; AUCÉLIO, 2004).

No campo da eletroanálise, um eletrodo é qualquer sólido condutor ou semicondutor que, quando imerso em uma solução, é usado na determinação do analito a partir da análise da reação de oxirredução (ALEIXO, 2003). Um seletivo conjunto de materiais são utilizados na confecção de eletrodos, a citar, ouro (Au), prata (Ag), platina (Pt), etc. Nesse conjunto, consta o carbono (C) (KALCHER, 1990), que será apresentado na Seção 1.2 no contexto de nanomateriais.

1.2 Nanomateriais

Os materiais produzidos por nanotecnologia são definidos como nanomateriais se a grandeza das partículas ou uma de suas dimensões estiverem compreendidas na faixa típica de 1 a 100 *nm*, sendo esta grandeza física de suma importância e interesse no controle e manipulação de materiais nanométricos (SORIANO et al., 2018; BAIG; KAMMAKAKAM; FALATH, 2021). Os nanomateriais podem ser separados nas seguintes categorias: nanomateriais de base orgânica, inorgânica, carbônica e baseados em compósitos (MAJHI; YADAV, 2021).

Nanomateriais à base de carbono são materiais com potencial de aplicação em adsorção (ZHANG et al., 2013) e, quando comparados com adsorventes gerais, os nanomateriais apresentam as seguintes características: (i) tamanho de partícula menor e maior área de superfície específica, o que remonta um aumento da interação entre partículas e analitos, melhorando assim a capacidade dos nanomateriais de adsorver e separar analitos (KARIMI-MALEH et al., 2020a; KARIMI-MALEH et al., 2020b); (ii) energia de superfície e difusividade muito altas e equilíbrio de adsorção, que pode ser alcançado em um intervalo de tempo muito pequeno, devido as fortes interações entre as nanopartículas (AHMADI et al., 2017; WANG; LIU; ZHANG, 2005; ZHONG et al., 2018).

Devido às excelentes propriedades energéticas, magnéticas e estruturais, os nanomateriais metálicos e de óxidos mistos (YANG et al., 2014; ZHANG et al., 2012; ZHAO et al., 2015), nanomateriais magnéticos e nanomateriais baseados em carbono têm sido utilizados como adsorventes em análises qualitativas e quantitativas de vários analitos em amostras complexas (RUIZ-PALOMERO; SORIANO; VALCÁRCEL, 2017; WANG et al., 2007; HU et al., 2014; CAI et al., 2016; HAN et al., 2016).

1.2.1 Nanomateriais de Carbono

Os nanomateriais de carbono podem ser classificados nos três tipos básicos a seguir: agregados de partículas de escala nanométrica, como fulerenos, nanotubos de carbono unidimensionais, nanocamadas de carbono bidimensionais ou materiais de membrana, como o grafeno (KROTO et al., 1985; IJIMA, 1991; NOVOSELOV et al., 2004). Com a

investigação contínua de nanoestruturas de carbono, constata-se que todas as classificações dos nanomateriais de carbono exibem boas propriedades de adsorção e excelentes propriedades mecânicas, tornando os nanomateriais objeto de estudos nas mais diversificadas áreas da ciência (HAYASHI et al., 2007; KHORSHIDI et al., 2021).

Neste trabalho, ênfase e destaque serão dados ao grafeno, nanomaterial definido como uma rede bidimensional formada por átomos de carbono distribuídos em uma estrutura única planar constituída por anéis com geometria hexagonal (GEIM; NOVOSELOV, 2007; ALLEN; TUNG; KANER, 2010). A escolha pela utilização do grafeno advém de suas excelentes propriedades, como sua superfície bidimensional que maximiza a interação de adsorventes, tornando-se propício para adsorção de átomos e moléculas (WANG et al., 2016; GUREL; OZÇELIK; CIRACI, 2014). Além disso, o grafeno pode ser usado para simular a superfície dos eletrodos de carbono, atuando como um ambiente de interação entre o eletrodo e o adsorvente (GALIB et al., 2020), permitindo compreender o que ocorre no processo de adsorção molecular na interface do eletrodo.

Os pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov, em 2004, foram os primeiros a isolar o grafeno, o que lhes rendeu o Prêmio Nobel de Física em 2010. O grafeno tem grande potencial de aplicação pois, além de ser duas centenas de vezes mais resistente que o aço, possui elevada condutividade térmica e elétrica, superiores ao cobre (NOVOSELOV et al., 2004; GEIM; NOVOSELOV, 2007; ALLEN; TUNG; KANER, 2010). O grafeno detém excelentes propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas, além de sua grande área superficial e baixo custo de produção, que ocorre por deposição química, por exemplo, tornando-o viável e propício para confecção de materiais e modificação de eletrodos, inclusive os eletrodos baseados em carbono, para detecção eletroquímica e aplicações diversas (GERBER; SERP, 2019; MARTIN; ESCARPA, 2014; HE et al., 2012). Dessa maneira, o eletrodo de carbono pode ser um possível substituto dos eletrodos típicos de ouro, prata e platina, também utilizados em métodos e análises eletroquímicas que, no entanto, apresentam preços elevados (KALCHER, 1990).

A aplicação do grafeno na confecção de dispositivos/sensores apresenta certas limitações, sendo bem-sucedido apenas para certos tipos de moléculas que, durante o processo de adsorção molecular, conseguem induzir mudanças significativas na condutividade do dispositivo (HE et al., 2012; KONG et al., 2014). A principal razão limitante para a detecção e/ou sensoriamento molecular via grafeno está relacionada às fracas interações entre adsorbato e adsorvente, isto é, as moléculas alvo não são fortemente adsorvidas na superfície do substrato. Isso ocorre devido à baixa reatividade do grafeno, causada pela alta estabilidade intrínseca deste material. Portanto, a solução para contornar o problema da baixa reatividade está na possibilidade de funcionalização do grafeno, especialmente por defeitos pontuais como vacâncias e dopagem (GERBER; SERP, 2019; HE et al., 2012). Por outro lado, a baixa interação do grafeno com moléculas também pode ser

visto positivamente, já que leva à preservação da integridade dos sistemas envolvidos, não causando desintegração molecular, nem envenenamento do substrato.

Partindo dessa inferência, a premissa esperada é que a funcionalização do grafeno viabilize a detecção eletroquímica direta de fármacos ou princípios ativos de medicamentos, como a molécula da baicaleína, sob condições fisiológicas ou em diferentes ambientes químicos, sendo de grande relevância para a física e química analítica. A presença de vacâncias (ligações faltantes na rede cristalina) e dopagem via adição de heteroátomos ao grafeno são bastante relevantes, pois viabilizam a integralização das propriedades de estabilidade e atividade química, permitindo atingir novas ou intensificadas características para o grafeno funcionalizado (ZHU et al., 2020). Assim, as configurações com vacância e dopagem podem ser promissoras candidatas a adsorventes de moléculas como a baicaleína, sendo necessário um maior conjunto de investigações nesse campo de estudo (GERBER; SERP, 2019).

A literatura focaliza especialmente à substituição e/ou modificação de eletrodos de carbono vítreo por grafeno e derivados como, por exemplo, óxido de grafeno, para detecção/adsorção da baicaleína. Dentre os trabalhos disponíveis, pode-se destacar o trabalho de Zhang, Zhang e He (2013), que apresenta resultados relacionados à excelente atividade eletroanalítica para a baicaleína, devido à modificação da superfície dos eletrodos à base de carbono, concebendo uma ferramenta para detecção eletroquímica de fármacos baseados em flavonoides. Alternativamente, o trabalho de Qiao et al. (2018) combinou óxido de grafeno com nanopartículas de RuO_2 na modificação dos eletrodos de carbono vítreo, resultando em um sensor eletroquímico mais sensível e estável para a detecção de baicaleína. Assim, pode-se também mencionar a viabilidade de modificar a configuração estrutural do grafeno, como a utilização de nanofitas de grafeno ou óxido de grafeno para determinação de baicaleína, propiciando a detecção ao avaliar os parâmetros fisiológicos (amostras de urina) (TANDEL et al., 2017).

Também destaca-se o trabalho de Ehsani et al. (2021), que realizou a investigação eletroquímica e teórica de eletrodo modificado com óxido de grafeno reduzido funcionalizado por vacância e/ou dopagem para detecção de íons de chumbo (Pb), que resultou em um eletrodo sensível na detecção de Pb (II), com excelente condutividade e alta capacidade de adsorção. Ainda, o trabalho de Ganesh et al. (2022), com abordagem experimental e teórica para detecção eletroquímica de isômeros de diidroxibenzeno em eletrodo de pasta de carbono modificado com polissorbato, onde empregaram a Teoria do Funcional da Densidade para investigar a estrutura do surfactante polissorbato 80, as localizações dos níveis de energia, locais de transferência de elétrons e predição da reatividade.

O trabalho de caráter teórico e experimental, proposto por Sousa et al. (2022), realizou de maneira inédita uma investigação do comportamento do herbicida fluometuron, utilizando eletrodo de carbono vítreo. O comportamento eletroquímico do analito perante

o eletrodo de carbono vítreo foi estudado por medições de voltametria cíclica, onde o supracitado herbicida mostrou um perfil irreversível para o analito. No que concerne os métodos computacionais, cálculos *quantum* mecânicos baseados na Teoria do Funcional da Densidade foram realizados, considerando a superfície do eletrodo de carbono vítreo composto de grafeno pristino. Ademais, também foi considerado o grafeno com um único defeito, a vacância, pois monovacâncias tendem a criar forte interação através de ligações faltantes e/ou pendentes com as espécies moleculares adsorvidas, corroborando na compreensão das possíveis alterações no comportamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo.

Diante do exposto, objetiva-se com esse trabalho realizar um estudo computacional de primeiros princípios de sistemas baseados no grafeno como substrato para adsorção molecular de baicaleína. Além do grafeno puro, também denominado como grafeno pristino, pretende-se incluir configurações de substrato com defeitos pontuais, grafeno com monovacância e grafeno dopado com oxigênio, com o intuito de verificar o comportamento das alterações relacionadas à interação ao nível atômico entre a molécula adsorvida e substrato adsorvente. Adicionalmente, com o objetivo de viabilizar um estudo comparativo, incluiu-se o eletrodo de ouro, simulado via superfície de Au(111).

Mais estudos e investigações devem ser realizados para assimilar e ampliar o entendimento da interação desses sistemas, visando identificar alterações no grafeno, como substrato para suportar sua ativação como sensor de baicaleína, sem ceder sua estabilidade como suporte para o sistema. Portanto, este trabalho justifica-se a partir da necessidade de desenvolver e aprimorar mecanismos de detecção da molécula baicaleína, melhorar e/ou ampliar o entendimento da interação do grafeno, suas respectivas variações, e superfície de Au(111) como substratos de adsorção com a molécula de interesse via cálculos computacionais de primeiros princípios, aprofundando assim o entendimento desses sistemas.

Pretendemos abordar os seguintes aspectos: (i) determinar os detalhes computacionais, incluindo a construção e os testes das configurações e sistemas de cálculo; (ii) fundamentar de maneira acentuada o estudo da estabilidade energética, bem como, as principais propriedades (energéticas, estruturais e magnéticas) dos sistemas baseados no grafeno e na molécula de baicaleína; (iii) estudar a adsorção da baicaleína (BCL) nos diversificados substratos do grafeno, isto é, grafeno pristino (GRPR), com monovacância (GRMV) e dopado com oxigênio (GRDP), aplicando metodologias de confecção de configurações de adsorção via cálculos de dinâmica molecular *Ab Initio*; (iv) investigar o estabelecimento de mecanismos que regem a interação de moléculas com diferentes superfícies; (v) verificar as alterações nas principais propriedades estruturais e eletrônicas do adsorvente e adsorbato antes e após a interação; (vi) realizar estudos comparativos de adsorção em suportes de carbono e suportes tradicionais de metais nobres, especificamente,

superfície de Au (S1A).

2 METODOLOGIA

A Mecânica Quântica é uma teoria fundamental que descreve as propriedades da matéria em nível atômico, permitindo compreender as características magnéticas, energéticas e estruturais de sólidos, moléculas e aglomerados atômicos (COLL, 2021). A equação de Schrödinger propõe solução analítica somente para sistemas com um único elétron, tendo como exemplo o átomo de hidrogênio ou a molécula ionizada de hidrogênio. Logo, para avaliar e obter a evolução do estado quântico de um sistema físico de interesse com mais elétrons, via resolução da equação de Schrödinger, é necessário introduzir aproximações (SCHRÖDINGER, 1926; COLL, 2021).

No transcorrer das décadas, inúmeros métodos para solucionar a equação de Schrödinger foram desenvolvidos. Uma vez realizado o desacoplamento entre as partes nuclear e eletrônica, destacam-se os métodos para a resolução da estrutura eletrônica baseados na função de onda e na densidade eletrônica. O método de Hartree-Fock, baseado na função de onda, considera os elétrons como independentes, fazendo com que a correlação eletrônica seja suprimida, transformando o problema de N elétrons em N problemas de um único elétron. Esse método é principalmente aplicado para sistemas de poucos átomos (TSUNEDA, 2014). O erro introduzido pela não descrição da correlação eletrônica pode ser diminuído através de métodos pós-Hartree-Fock (SLATER, 1951), os quais são, em geral, muito custosos computacionalmente.

Para sistemas complexos e de muitos corpos (muitos átomos e, portanto, muitos elétrons), o método para descrição *ab-initio* da matéria, baseado na densidade eletrônica que se destaca é a Teoria do Funcional da Densidade (tradução livre do inglês *Density Functional Theory* – DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965). Ao estabelecer o referido método, Hohenberg e Kohn (1964) mostraram que ao conhecer a densidade eletrônica do sistema em cada ponto do espaço é possível determinar a energia total e, conseqüentemente, as propriedades do sistema (HOHENBERG; KOHN, 1964).

Os métodos de cunho computacional, quer sejam baseados na função de onda, quer sejam baseados na densidade eletrônica, são de grande valia e importância, pois atuam como uma ferramenta imprescindível que auxilia na compreensão dos fenômenos físicos de sistemas da Física da Matéria Condensada que possuem múltiplas interações. Assim, faz-se necessário a utilização desses métodos. Nas próximas seções serão apresentados conceitos, definições e, principalmente, os métodos computacionais que norteiam e balizam este trabalho, considerando as aproximações e a DFT.

2.1 Problema de Muitos Corpos

2.1.1 Hamiltoniano de muitos corpos

Através da Mecânica Quântica temos a teoria física que sustenta o comportamento das partículas fundamentais (elétrons, múons e quarks). Assim, fenômenos que decorrem do comportamento interativo (coletivo) desses constituintes são caracterizados como sistema complexo na Física da Matéria Condensada que, por sua vez, apresenta imenso interesse em tratar de sistemas de muitos corpos interagentes. Esses sistemas serão caracterizados aqui como sistemas não relativísticos, sendo descritos pela equação de Schrödinger independente do tempo

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

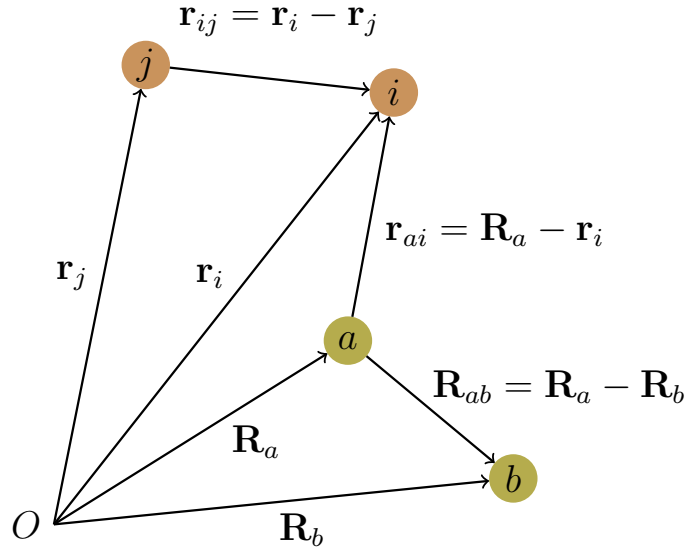
cuja solução é uma função de onda, onde se encontra toda informação sobre o sistema de interesse. Na equação (2.1), \hat{H} denota o operador Hamiltoniano, E o autovalor de energia que se refere ao estado representado pela função de onda $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ que, por sua vez, é a função de onda para um sistema constituído por elétrons e núcleos.

Para um sistema composto por N elétrons e M núcleos representados pelas coordenadas eletrônicas $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ e coordenadas nucleares $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M\}$ pode-se reescrever a equação (2.1) como

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M), \quad (2.2)$$

onde o operador Hamiltoniano descreve sistemas de interação de muitos corpos. A Figura 5 apresenta um sistema de coordenadas composto por dois elétrons e dois núcleos que ajudam a exemplificar a disposição espacial de um sistema simples e ilustrativo.

Figura 5 – Sistema de coordenadas para um sistema composto por dois elétrons e dois núcleos.



Fonte: próprio autor.

Para representar um sistema de muitos corpos, quer seja um sistema molecular e, por conseguinte, obter uma equação reduzida ou simplificada para o Hamiltoniano, pode-se utilizar o sistema de unidades atômicas, onde $e = m_e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$. Assim, o Hamiltoniano não relativístico é escrito com o seguinte formato

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.3)$$

onde \hat{T}_e é o operador em referência a energia cinética dos elétrons de massa m_e (em nosso caso $m_e = 1$)

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (2.4)$$

\hat{T}_n é o operador que denota a energia cinética dos núcleos de massa m_a

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \frac{\nabla_a^2}{m_a}, \quad (2.5)$$

\hat{V}_{en} é o operador que corresponde a energia potencial de atração entre elétrons e núcleos com carga Z_a e $\mathbf{r}_{ai} = |\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|$ refere-se ao módulo da distância entre o a -ésimo núcleo e o i -ésimo elétron

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.6)$$

\hat{V}_{ee} é o operador que representa a energia potencial de repulsão eletrônica e $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ refere-se ao módulo da distância entre o i -ésimo e o j -ésimo elétron

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.7)$$

e \hat{V}_{nn} é o operador em referência a energia potencial de repulsão dos núcleos de cargas Z_a , Z_b e $\mathbf{R}_{ab} = |\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|$ refere-se ao módulo da distância entre o a -ésimo e o b -ésimo núcleo

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{a=1}^M \sum_{b \neq a}^M \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}. \quad (2.8)$$

Assim, definido os operadores das energias cinética e potencial que se encontram em função do Hamiltoniano na equação (2.3) teremos um sistema de muitos corpos envolvendo núcleos e elétrons com massas, cargas e posições ($\{m_a, Z_{a,b}, \mathbf{R}_{a,b}\}, \{m_e, e, \mathbf{r}_{i,j}\}$) descritos pelo Hamiltoniano, equação (2.9)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \frac{\nabla_a^2}{m_a} - \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{a=1}^M \sum_{b \neq a}^M \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}. \quad (2.9)$$

Resolver a equação de Schrödinger para o Hamiltoniano de muitos corpos não é trivial devido ao termo que acopla as coordenadas eletrônicas e nucleares, que inviabilizam a obtenção de solução analítica. Faz-se necessária a utilização de métodos aproximativos. Uma maneira de simplificar esse problema é atribuído à aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 2000), tópico que será abordado na subseção seguinte.

2.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Em consequência do acoplamento dos elétrons e núcleos, as equações (2.1) e (2.9) tornam-se de complicada resolução no que se refere ao refinamento e manuseio direto para obter solução analítica. Logo, aproximações são necessárias para desacoplar a parte nuclear da parte eletrônica e, conseqüentemente, viabilizar uma simplificação. Uma aproximação inicial é supor que a função de onda $\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$ pode ser separada, sendo uma parte

correspondente a função de onda eletrônica $\Psi_e(\{\mathbf{r}; \mathbf{R}'\})$ e a outra parte correspondente a função de onda nuclear $\Psi_n(\{\mathbf{R}\})$, tal que

$$\Psi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) = \Psi_e(\{\mathbf{r}; \mathbf{R}'\})\Psi_n(\{\mathbf{R}\}), \quad (2.10)$$

onde as soluções do sistema eletrônico dependem de forma paramétrica das coordenadas nucleares (indicado por \mathbf{R}').

Para sobrepujar parcialmente este problema é necessário recorrer à chamada aproximação adiabática, introduzida por Born e Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 2000). Essa aproximação assume que se uma perturbação é realizada no sistema de forma lenta o suficiente, o sistema deve se reconfigurar de maneira que a função de onda seja conservada. A reconfiguração do sistema significa que os elétrons em movimento estão sujeitos a interações mais ativas que os núcleos nas mesmas circunstâncias.

Partindo dessas proposições, considera-se que os núcleos são estacionários e apenas os elétrons estão em movimento, de modo que o operador de energia cinética nuclear (\hat{T}_n) da equação (2.3) seja nulo e o operador de energia potencial de repulsão nuclear (\hat{V}_{nn}) seja constante. Isso decorre do fato da massa do núcleo ser muito maior que a massa do elétron. Para determinar as equações de Schrödinger nuclear e eletrônica, o Hamiltoniano pode ser definido como a soma das partes que correspondem a configuração eletrônica e nuclear

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n. \quad (2.11)$$

Assim, ao combinar as equações (2.10) e (2.11), obtém-se a equação de Schrödinger, nuclear e eletrônica

$$\hat{H}_e \Psi_e(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}) = E \Psi_e(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}'\}), \quad (2.12)$$

$$\hat{H}_n \Psi_n(\{\mathbf{R}\}) = E \Psi_n(\{\mathbf{R}\}). \quad (2.13)$$

As equações (2.12) e (2.13) representam o desacoplamento do movimento eletrônico e nuclear, que é a essência da aproximação de Born-Oppenheimer. Entretanto, como são os elétrons (e ainda mais os mais externos) os responsáveis pelas ligações químicas e, portanto, pela grande maioria das propriedades físicas e químicas de interesse, estaremos interessados no problema de estrutura eletrônica, o qual é dado pela equação de Schrödinger eletrônica. A subseção posterior será responsável em apresentar detalhes referente a esse processo.

2.1.3 Problema de Estrutura Eletrônica

O problema de estrutura eletrônica consiste em encontrar o estado de menor energia de um sistema que envolve elétrons, isto é, o estado mais provável de ser encontrado. Assim, ao considerar a dependência das interações eletrônicas, o Hamiltoniano pode ser escrito como

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}, \quad (2.14)$$

onde os operadores \hat{T}_e e \hat{V}_{ee} são universais, ou seja, apresentam-se de forma igualitária, independente do sistema multieletrônico. O operador \hat{V}_{en} refere-se ao potencial de interação entre elétrons e núcleos, que pode ser definido como $\hat{V}_{en} \equiv \hat{V}_{ext}$. Isso especifica que em razão dos núcleos, o potencial considerado será o potencial externo, responsável em descrever as interações entre elétrons e núcleos. Dessa maneira, a equação (2.14) pode ser reescrita como

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.15)$$

e, conseqüentemente, a equação de Schrödinger em termos do Hamiltoniano eletrônico assume o seguinte formato

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \right) \Psi_e = E_e \Psi_e, \quad (2.16)$$

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} + \sum_{j \neq 1}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi_e = E_e \Psi_e. \quad (2.17)$$

Como a cada movimento nuclear ocorre um rearranjo quase que instantâneo dos elétrons, é coerente assumir o movimento nuclear sujeito há um campo médio provocado pelos elétrons. Nessa perspectiva, a energia eletrônica, no problema nuclear, atua como a energia potencial e o Hamiltoniano nuclear é definido como (PIOTROWSKI, 2012):

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \langle \hat{H}_e \rangle. \quad (2.18)$$

Ao combinar as equações (2.13) e (2.18), pode-se escrever

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \frac{\nabla_a^2}{m_a} + \sum_{a=1}^M \sum_{b \neq a}^M \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} + \langle \hat{H}_e \rangle \right) \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (2.19)$$

onde o termo $\langle \hat{H}_e \rangle$ traduz as energias eletrônicas. Agora, pode-se definir um potencial efetivo $V(\mathbf{R})$, escrito da seguinte maneira:

$$V(\mathbf{R}) \equiv \langle \hat{H}_e \rangle + \sum_{a=1}^M \sum_{b \neq a}^M \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}. \quad (2.20)$$

Logo, com a definição de $V(\mathbf{R})$, a equação (2.19) pode ser reescrita como

$$\left(V(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \frac{\nabla_a^2}{m_a} \right) \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (2.21)$$

equação que descreve o problema nuclear e caracteriza o movimento translacional, rotacional e vibracional de um dado sistema. Com isso, a equação de Schrödinger nuclear torna-se solucionável, no entanto, como mencionado antes, nosso enfoque residirá principalmente na resolução da parte eletrônica.

Uma solução analítica para a equação de Schrödinger eletrônica ainda permanece impossível, por ação do termo de interação elétron-elétron. No entanto, há metodologias disponíveis que propõem solucionar a equação de Schrödinger eletrônica, baseadas na função de onda e metodologias baseadas na densidade eletrônica. Na função de onda destacam-se os métodos Fock e Hartree-Fock (HARTREE, 1928; SLATER, 1951) e baseada na densidade eletrônica destacam-se os métodos Thomas-Fermi (THOMAS, 1927; FERMI, 1928) e a Teoria do Funcional da Densidade (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965). Sendo este último método, empregado neste trabalho.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade é uma abordagem teórica na Física da Matéria Condensada, utilizada como método computacional que efetua cálculos de estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos a partir das leis fundamentais da Mecânica Quântica. A DFT permite solucionar sistemas multieletrônicos sujeitos a potenciais externos arbitrários ao utilizar a densidade eletrônica total $\rho(\mathbf{r})$ com três coordenadas espaciais, contrariamente à função de onda $\Psi(\mathbf{r})$, que carece de $3N$ variáveis para a sua descrição. Os primeiros pesquisadores que utilizaram a densidade eletrônica para a descrição básica de sistemas eletrônicos foram Thomas e Fermi, em 1927, que propuseram a aproximação de Thomas-Fermi para descrever as propriedades de um sistema de N -elétrons através da densidade eletrônica. A partir das ideias propostas por Thomas e Fermi, os cientistas Hohenberg e Kohn, em 1964, propuseram dois teoremas que legitimaram a DFT.

2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A DFT é fundamentada em dois teoremas elaborados por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964):

Teorema 1 – *O potencial externo $V(\mathbf{r})$ é univocamente determinado pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Assim, a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica.*

A densidade eletrônica é a variável primária. Logo, os observáveis são representados como funcionais da densidade eletrônica. A demonstração desse teorema pode ser feita via redução ao absurdo, *reductio ad absurdum* do latim. Para esse propósito, considere dois sistemas distintos com potenciais externos $V(\mathbf{r})$ e $V'(\mathbf{r})$, que resultam à mesma energia do estado fundamental $E_0(\mathbf{r})$. Os potenciais são responsáveis em definir os Hamiltonianos, \hat{H} e \hat{H}' , com funções de onda desiguais, Ψ_0 e Ψ'_0 , e as energias, E_0 e E'_0 . Assim, pode-se escrever as energias do estado fundamental que correspondem aos Hamiltonianos

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 \quad ; \quad \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle = E'_0. \quad (2.22)$$

De acordo com o princípio variacional de Rayleigh-Ritz, que possibilita obter resultados aproximados da energia do estado fundamental, obtém-se:

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 < \langle \Psi'_0 | \hat{H} | \Psi'_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle + \langle \Psi'_0 | (\hat{H} - \hat{H}') | \Psi'_0 \rangle \quad (2.23)$$

$$= E'_0 + \int \rho_0(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.24)$$

onde, convenientemente, diferentes Hamiltonianos correspondem a diferentes estados fundamentais. Ao combinar as equações (2.23) e (2.24) é possível conceber a inequação

$$E_0 < E'_0 + \int \rho_0(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}.$$

Analogamente, pode-se escrever

$$\langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle = E'_0 < \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | (\hat{H}' - \hat{H}) | \Psi_0 \rangle \quad (2.25)$$

$$= E_0 - \int \rho_0(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.26)$$

e ao combinar as equações (2.25) e (2.26) é concebível a segunda inequação

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} .$$

Ao ajustar as sentenças, isto é, as inequações, obtém-se

$$(E_0 + E'_0) < (E_0 + E'_0) ,$$

que caracteriza um absurdo matemático. Assim, dois potenciais externos distintos não podem corresponder à mesma densidade eletrônica para o estado fundamental. Portanto, aqui verifica-se a univocidade do potencial externo dada a densidade do estado fundamental não degenerado.

Teorema 2 – *A energia do estado fundamental E_0 obedece ao princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica correta.* Seja a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$ e a energia $E[\rho_0(\mathbf{r})]$ correspondentes, $\rho_0(\mathbf{r}) \iff E[\rho_0(\mathbf{r})]$.

Definindo o funcional universal da densidade,

$$F_{\text{HK}}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle , \quad (2.27)$$

legítimo para qualquer potencial externo, onde $F_{\text{HK}}[\rho]$ é o funcional conhecido como funcional de Hohenberg e Kohn, $T[\rho]$ é a energia cinética eletrônica escrita como funcional da densidade, $V[\rho]$ é o potencial de interação elétron-elétron escrito como funcional da densidade. Após definir $F_{\text{HK}}[\rho]$, o funcional da energia total pode ser escrito da seguinte maneira

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.28)$$

$$= \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.29)$$

$$= F_{\text{HK}}[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.30)$$

$$= F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (2.31)$$

analogamente para o estado fundamental

$$E[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle \quad (2.32)$$

$$= \langle \Psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle \quad (2.33)$$

$$= F_{\text{HK}}[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle \quad (2.34)$$

$$= F_{\text{HK}}[\rho_0] + \int \rho_0(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (2.35)$$

Para demonstrar a validade do segundo Teorema é necessário verificar se o funcional de energia total abrange um valor infinitesimal para a densidade do estado fundamental. Para tal fim, é imprescindível incorporar as condições físicas de contorno

$$\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \infty} \rho(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{e} \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N , \quad (2.36)$$

correspondendo respectivamente à finitude espacial da densidade, permitindo a normalização da função de onda, e a integração da densidade em todo o espaço deve corresponder ao número de elétrons do sistema. Assim, para qualquer densidade ρ que atenda as condições físicas de contorno, pode-se tomar $E[\rho_0] \leq E[\rho]$. Logo, ao introduzir essa formulação e aplicar o método variacional, em que o valor esperado do Hamiltoniano para um estado qualquer $|\Psi\rangle$ obedece $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_0$ e assume-se que o estado $|\Psi\rangle$ está normalizado, isto é, $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Assim, é possível escrever

$$\langle \Psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.37)$$

$$F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.38)$$

$$E[\rho_0] < E[\rho] . \quad (2.39)$$

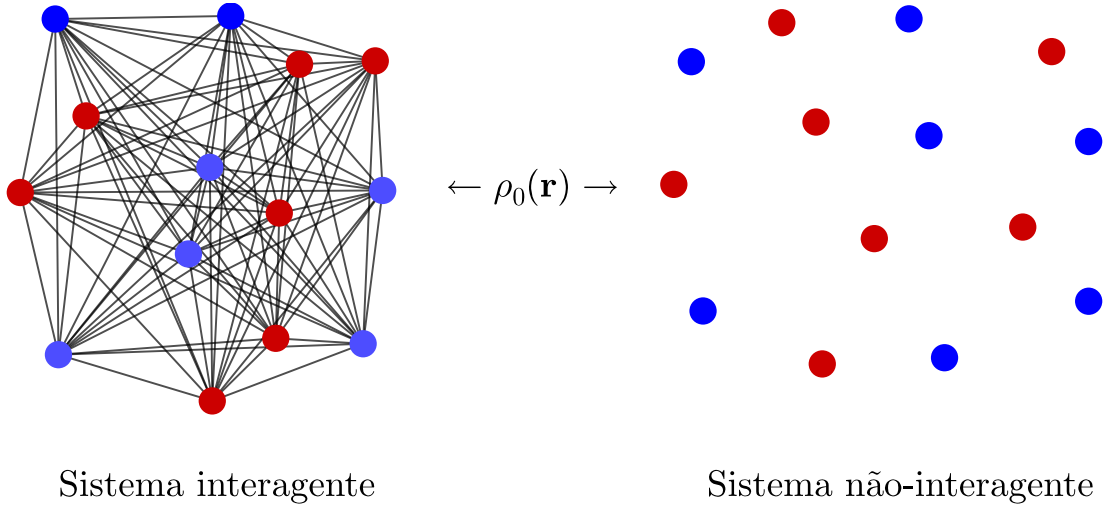
Portanto, ao encontrar a densidade cuja energia é mínima, encontra-se a densidade do estado fundamental. Os Teoremas propostos por Hohenberg e Kohn certificam que a densidade eletrônica é a variável-chave para descrição de um sistema, no entanto, não apresentam uma maneira prática de determinar a energia do sistema. O procedimento que permite determinar a energia foi descrito por Kohn e Sham.

2.2.2 Equações de Kohn-Sham

Em 1965, W. Kohn e J. Sham apresentaram um formalismo para a DFT, onde conseguiram determinar um termo que representa os efeitos quânticos que não podem ser tratados de maneira explícita. Isso ampliou sua aplicação em solução de problemas multieletrônicos (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965).

A ideia principal do formalismo proposto por Kohn-Sham consistiu em substituir um sistema multieletrônico interagente por um sistema auxiliar multieletrônico não-interagente, sujeito a um potencial externo efetivo, cujas partículas são independentes (KOHN; SHAM, 1965). O *ansatz* de Kohn-Sham foi assumir que a densidade do estado fundamental de ambos os sistemas era a mesma (KOHN; SHAM, 1965; PAURA, 2014). A Figura 6 elucida os sistemas interagente e não-interagente que corroboram no entendimento do *ansatz* de Kohn-Sham.

Figura 6 – Representação do *ansatz* de Kohn-Sham para partículas interagentes e não-interagentes.



Fonte: próprio autor.

Após Kohn-Sham reescreverem o funcional de energia, $F_{\text{HK}}[\rho]$ assumiu outro formato, especial para sistemas não-interagentes, *c.f.* equação (2.40)

$$\begin{aligned}
 F_{\text{HK}}[\rho] &= T[\rho] + V[\rho] \\
 &= T_s[\rho] + V_c[\rho] + V_H[\rho] + V_x[\rho] \\
 &= T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \tag{2.40}
 \end{aligned}$$

onde $T[\rho]$ é desmembrado em duas partes, a energia cinética do sistema auxiliar de elétrons não-interagentes $T_s[\rho]$ e a energia de correlação dinâmica eletrônica $V_c[\rho]$. O potencial elétron-elétron, $V[\rho]$, ao ser reescrito, corresponde a soma entre a interação Coulombiana, $V_H[\rho]$, também nomeado potencial de Hartree, e a interação de troca com os efeitos de correlação eletrônica, $V_x[\rho]$. O termo $E_{xc}[\rho]$ representa a energia de troca e correlação (*exchange-correlation*), que inclui explicitamente todas as contribuições energéticas não contabilizadas e é formalmente definido como

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V[\rho] - V_H[\rho]. \quad (2.41)$$

Ao combinar as equações (2.31) e (2.40), a energia total pode ser reescrita da seguinte maneira

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.42)$$

onde $T_s[\rho]$, a energia cinética do sistema de elétrons não-interagente, é escrita como

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.43)$$

sendo T_s um funcional implícito da densidade, $T_s[\rho] = T_s[\{\Psi_i[\rho]\}]$, com dependência funcional sobre o conjunto de orbitais ocupados, onde esses orbitais exibem uma dependência funcional sobre a densidade, pois os orbitais $\Psi_i(\mathbf{r})$ são funcionais de ρ . O termo de Hartree, $V_H[\rho]$, o qual corresponde a interação Coulombiana apresenta o formato

$$V_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (2.44)$$

e o funcional de energia de troca-correlação, $E_{xc}[\rho]$, é convenientemente escrito como

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.45)$$

onde ε_{xc} é a densidade de energia de troca e correlação por partícula. Assim, com as definições e introduzindo o termo de Hartree na equação (2.42), o funcional de energia total pode ser reescrito como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.46)$$

Embora o termo $T_s[\rho]$ não seja um funcional explícito de ρ , ele pode ser expresso em termos dos orbitais de partícula única, $\Psi_i(\mathbf{r})$, de um sistema eletrônico não-interagente, que satisfaz a densidade do estado fundamental correspondente

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad \text{para } \rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \forall \quad \rho(\mathbf{r}). \quad (2.47)$$

Como o termo T_s é um funcional orbital e o termo E_{xc} é um funcional da densidade, em inferência ao primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn, os orbitais de Kohn-Sham podem ser obtidos minimizando o funcional de energia total do sistema, equação (2.46), onde os orbitais de Kohn-Sham devem obedecer o vínculo de ortonormalidade,

$$\int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}, \quad (2.48)$$

que equivale às restrições estabelecidas na equação (2.36).

Para o problema de minimização com vínculo de ortogonalidade, faz-se necessário introduzir o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. O supracitado método é representado de modo que seja nulo, quando satisfeito. O vínculo da conservação do número de partículas, ao ser introduzido, configura um produto resultante ao funcional a ser minimizado com o multiplicador indeterminado de Lagrange, ϵ_{ij} . Logo, a minimização dessa expressão implica que seu diferencial seja nulo

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E[\rho] - \sum_{i,j=1}^N \epsilon_{ij} \left(\int d\mathbf{r} \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right) \right\} = 0. \quad (2.49)$$

Ao combinar as equações (2.46) e (2.49), é conveniente escrever

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) \left\{ \xi(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) - \epsilon_{ij} \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (2.50)$$

onde

$$\xi(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (2.51)$$

e

$$V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}, \quad (2.52)$$

em que $V_{xc}(\mathbf{r})$ é o potencial de troca e correlação. O multiplicador de Lagrange é diretamente associado ao vínculo, assim

$$\int \delta \rho(r) d\mathbf{r} = 0. \quad (2.53)$$

A ideia central de Kohn-Sham consistiu em definir o potencial efetivo de partícula única, V_{eff}^{KS} , de modo que a densidade do sistema auxiliar de partículas não-interagente, que estão sob ação de um potencial de interação atribuído por um campo externo efetivo, seja igual à densidade do sistema interativo de interesse. Partindo das definições apresentadas, pode-se definir o potencial efetivo

$$V_{eff}^{KS} = \xi(\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho](\mathbf{r}) \quad (2.54)$$

$$= V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}, \quad (2.55)$$

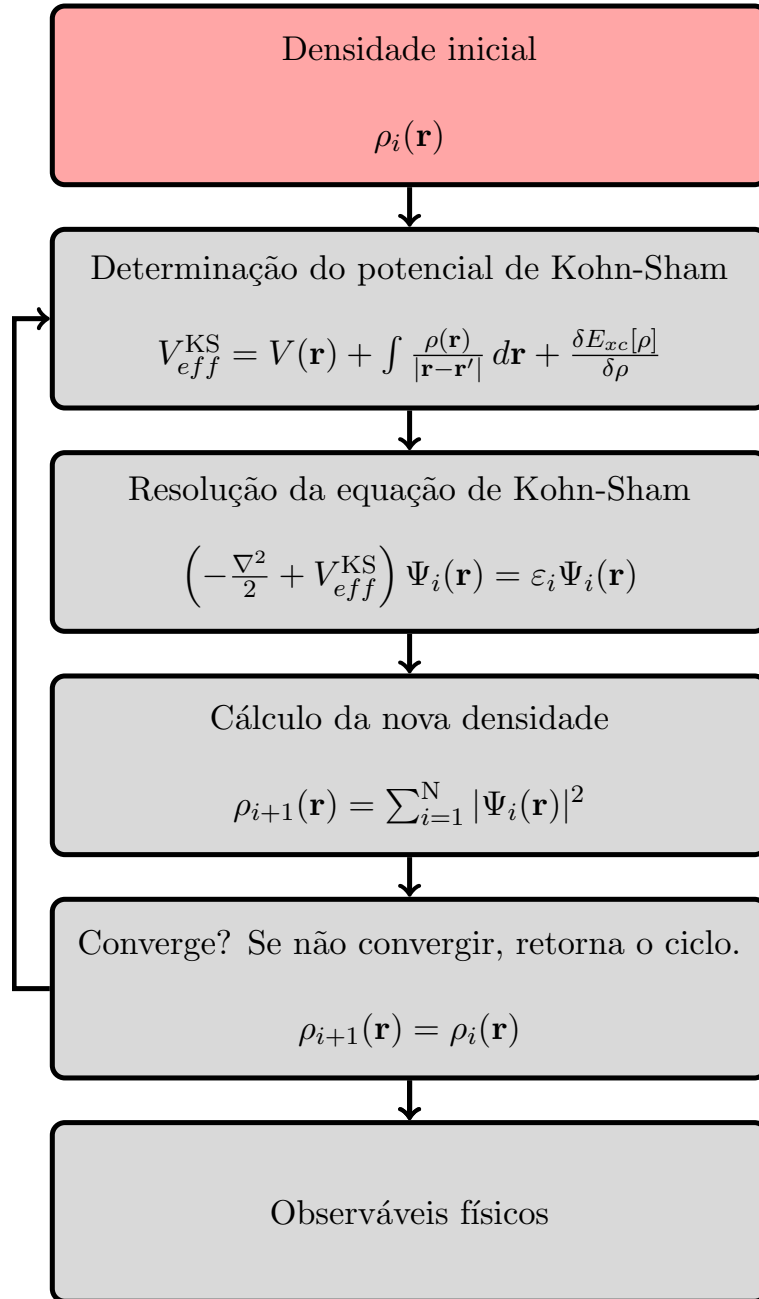
e, conseqüentemente, determinar a equação de Schrödinger de partícula única

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}^{KS} \right) \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.56)$$

O conjunto de equações (2.47), (2.55) e (2.56) são declaradas como equações de Kohn-Sham, onde Ψ_i corresponde aos orbitais de Kohn-Sham e ε_i corresponde aos autovalores de energia de Kohn-Sham. O Hamiltoniano de Kohn-Sham depende apenas de \mathbf{r} , e para obter $\Psi_i(\mathbf{r})$, solução da equação (2.56), $\rho(\mathbf{r})$ deve ser conhecido. Assim, não é possível obter solução direta, sendo necessário solucionar as equações de Kohn-Sham através do ciclo autoconsistente apresentado na Figura 7.

O ciclo autoconsistente, para solucionar as equações de Kohn-Sham, em síntese, segue os seguintes passos: (i) atribuição de uma densidade inicial; (ii) determinação do potencial efetivo; (iii) determinação dos orbitais de Kohn-Sham via resolução da equação (2.56); (iv) calcula-se uma nova densidade eletrônica; (v) comparação entre a densidade atribuída e a densidade no passo anterior, através de um critério de convergência pré-estabelecido; (vi) atendido o critério, obtém-se a densidade de interesse, caso contrário, o ciclo recomeça, combinando as duas densidades para representar a densidade a ser utilizada na etapa subsequente.

Figura 7 – Ciclo autoconsistente da DFT.



Fonte: próprio autor.

Obtida a densidade eletrônica via método autoconsistente, a energia eletrônica total do estado fundamental pode ser escrita a partir da equação (2.46) e ajustando a equação (2.55), o potencial externo, $V(\mathbf{r})$, pode ser obtido

$$V(\mathbf{r}) = V_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' - \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.57)$$

Posto isso, ao incorporar a equação (2.57) no funcional de energia total, pode-se escrever

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \int \rho(\mathbf{r})V_{xc}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})V_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.58)$$

Logo, multiplicando os argumentos da equação (2.56) pelo termo $\Psi_i^*(\mathbf{r})$ e, por conseguinte, integrando em função de \mathbf{r} , pode-se obter a seguinte reformulação

$$\varepsilon_i = \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \Psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 V_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.59)$$

e somando sobre i , a equação (2.59) pode ser reescrita como

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) V_{eff}^{KS} d\mathbf{r} \quad (2.60)$$

$$= T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{eff}^{KS} d\mathbf{r}. \quad (2.61)$$

Por consequência, o funcional de energia total pode ser reescrito em termos dos autovalores a partir da equação (2.61), logo:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho], \quad (2.62)$$

onde o termo que corresponde ao somatório ocorre sobre os estados ocupados.

A DFT é exata em princípio, no entanto, quando aplicada em sistemas reais, aproximações devem ser adotadas para o potencial de troca e correlação, o qual não tem um formato universal. Seu uso prático depende em encontrar expressões aproximadas e simplistas, com boa acurácia para o funcional de interesse. Existem várias propostas que possibilitam aproximar o termo $E_{xc}[\rho]$, destacando-se entre elas a Aproximação da Densidade Local (do inglês *Local Density Approximation* – LDA) (KOHN; SHAM, 1965) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (do inglês *Generalized Gradient Approximation* – GGA) (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

2.3 Funcionais de Troca e Correlação

A aplicabilidade da DFT requer a escolha e aplicação de um funcional de troca e correlação, pois existem interações neste termo que não estão contempladas nos outros termos de energia. Assim, os funcionais de troca e correlação são escritos pela equação

(2.45), onde $\varepsilon_{xc}([\rho(\mathbf{r}), \mathbf{r}])$ representa a densidade de energia de troca e correlação por partícula. Esse termo pode ser separado como a soma de duas contribuições, um termo de troca e um termo de correlação

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.63)$$

assim, a equação (2.45) assume o formato

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.64)$$

O termo de troca origina-se do fato da função de onda multieletrônica ser anti-simétrica devido à troca de coordenadas entre dois elétrons. E o termo de correlação é proveniente do movimento relativo dos elétrons, isto é, o movimento de um elétron influencia no movimento dos demais elétrons do sistema. O termo de troca exato pode ser obtido pelo método de Hartree-Fock, no entanto, o termo de correlação não apresenta um método exato. Assim, dado o alto custo para obtenção do termo de troca e a inviabilidade direta para obtenção do termo de correlação, aproximações devem ser estabelecidas. Ao longo dos anos, vários funcionais foram desenvolvidos para o termo de troca e correlação, sendo os funcionais LDA e GGA os mais utilizados.

O funcional mais simplista, o LDA, é escrito como a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo com densidade constante em todos os pontos, onde assume-se que toda região infinitesimal de um sistema não uniforme pode ser interpretada localmente, como um gás de elétrons uniforme. Dessa maneira, a energia de troca e correlação do sistema pode ser computada pela energia de troca e correlação do gás de elétrons uniforme, mantendo a mesma densidade. Assim, pode-se escrever

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.65)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ denota a densidade no ponto \mathbf{r} e $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$ é a densidade de energia de troca e correlação homogênea por partícula, onde pode-se escrevê-la como a soma das contribuições da energia de troca e correlação. Assim, a densidade de energia de troca e correlação por partícula do gás de elétrons homogêneo pode ser escrita da seguinte maneira

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho) = \varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho) + \varepsilon_c^{\text{hom}}(\rho). \quad (2.66)$$

O potencial de troca e correlação é escrito da seguinte forma:

$$V_{xc}^{\text{LDA}} = \frac{\partial E_{xc}^{\text{LDA}}}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.67)$$

onde o termo de troca a ser utilizado provém da contribuição de energia de troca de Dirac, definida como

$$\varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (2.68)$$

Embora a forma exata da energia de correlação seja desconhecida, existem parâmetros fornecidos por simulações quânticas com boa precisão como, por exemplo, o método de Monte Carlo para um gás de elétrons homogêneo para densidades intermediárias concebido por Ceperley & Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980). O termo da energia que corresponde à correlação é ignorada na descrição original (KOHN; SHAM, 1965), todavia, no decorrer dos anos alguns pesquisadores descreveram a energia de correlação, a citar, os trabalhos de Gell & Bruecker (GELL-MANN; BRUECKNER, 1957) no limite de altas densidades e Carr (JR, 1961) no limite de baixas densidades.

Em suma, o funcional LDA aproxima o sistema através de uma subdivisão em uma rede com volume infinitesimal para cada parte, de modo que a densidade de elétrons em qualquer região possa ser considerada constante. A contribuição individual de cada parte para a energia total de troca e correlação é semelhante à energia de troca e correlação de um mesmo volume preenchido com um gás de elétrons homogêneo e de mesma densidade do sistema original. Embora a LDA seja uma boa aproximação para sistemas com densidade eletrônica substancialmente homogênea, falha em vários aspectos importantes, como o efeito de impedir auto-interações em estados altamente localizados e por não apresentar uma descrição correta para interações de longo alcance.

Diferentemente da aproximação LDA, a aproximação GGA considera, além do valor da densidade eletrônica no ponto \mathbf{r} , o gradiente no mesmo ponto em que é calculada a densidade de energia de troca e correlação. Assim, com a proposta de efetuar melhorias nos funcionais de troca e correlação, surgiram os funcionais GGA, que consideram a densidade $\rho(r)$ e o gradiente da densidade. Para a aproximação GGA, o funcional de troca e correlação é escrito como

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|) d\mathbf{r}, \quad (2.69)$$

onde o potencial para a aproximação de troca e correlação é definido como

$$V_{xc}^{\text{GGA}} = \frac{\partial E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial f}{\partial \rho(\mathbf{r})} - \nabla \left(\frac{\partial f}{\partial \nabla \rho(\mathbf{r})} \right). \quad (2.70)$$

O termo $f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|)$ é uma única função analítica parametrizada, no entanto, não apresenta uma única definição estabelecida. Assim, diferentes opções de funções têm sido propostas. Uma dessas funções é utilizada na formulação do funcional PBE, proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). O funcional PBE foi desenvolvido para simplificar a parametrização proposta por Perdew e Wang (PERDEW; WANG, 1992) e atender um número significativo de condições exatas. Logo, o funcional de troca PBE pode ser escrito da seguinte maneira

$$E_x^{\text{PBE}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r})) F_x^{\text{PBE}}(s) d\mathbf{r}, \quad (2.71)$$

onde

$$F_x^{\text{PBE}}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}, \quad (2.72)$$

com

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{2k_F \rho(\mathbf{r})} \quad \text{e} \quad \mu = \frac{\beta \pi^2}{3}. \quad (2.73)$$

Para $\beta = 0,066725$ e $k = 0,804$, $s(\mathbf{r})$ é um gradiente de densidade adimensional e k_F é o módulo do vetor de onda de Fermi, escrito como

$$k_F(\mathbf{r}) = (3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{1/3}. \quad (2.74)$$

Para a parte de correlação do funcional PBE, temos:

$$E_c^{\text{PBE}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) H_c^{\text{PBE}}(r_s, t) d\mathbf{r}, \quad (2.75)$$

onde

$$H_c^{\text{PBE}} = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right], \quad (2.76)$$

com

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2} \quad , \quad A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma \left(\gamma e^{\frac{\varepsilon_0}{\gamma}} - 1 \right)} \quad , \quad t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{2k_s \rho(\mathbf{r})} \quad , \quad k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}} \quad , \quad (2.77)$$

onde r_s é o raio de Seitz, t denota um gradiente de densidade adimensional, A é um parâmetro e k_s corresponde ao número de onda de Thomas-Fermi.

2.4 Correções de van der Waals

As interações de van der Waals (vdW) estão associadas às forças de natureza não iônica e não covalente, consideradas fracas quando comparadas com as forças intramoleculares. Possuem uma fenomenologia que pode estabelecer um caráter dipolar no sistema, resultando em dispersão de cargas parcialmente positivas ($\delta+$) e parcialmente negativas ($\delta-$) na mesma molécula (BERLAND et al., 2015). Quando duas moléculas são aproximadas, uma força de interação fraca é estabelecida entre elas, alinhando a extremidade positiva de uma molécula adjacente à extremidade negativa da outra molécula (AXILROD; TELLER, 1943; DZIALOSHINSKII; LIFSHITZ; PITAEVSKII, 1961; GOBRE; TKATCHENKO, 2013).

Essas interações são fundamentais no que se refere a formação molecular de sistemas com ligações fracas, a exemplo de sistemas de adsorção em superfícies, biomoleculares e propriedades relacionadas à correta descrição da estabilidade (FREIRE et al., 2018; ROTH; NEAL; LENHOFF, 1996). As causas das forças de interação de van der Waals se dividem em três partes (ATKINS; ATKINS; PAULA, 2014): (i) interação dipolo-dipolo, que ocorrem entre moléculas que possuem dipolos permanentes, (ii) interação dipolo permanente e dipolo induzido, (iii) interação entre dipolos (instantaneamente) induzidos (BERLAND et al., 2015; BECKE, 2014).

As forças de interação descritas nos itens (i) e (ii) apresentam comportamento clássico, o que possibilita uma descrição a partir de uma abordagem Coulombiana através de interações entre cargas, consideradas pelos funcionais de troca e correlação. Entretanto, a formação de dipolos é caracterizado como um fenômeno quântico proveniente do movimento que corresponde às partículas envolvidas no sistema. Assim, são geradas flutuações na densidade de carga. Dessa maneira, os funcionais LDA e GGA, responsáveis em descrever localmente e semi-localmente, não descrevem adequadamente as interações de dispersão. Portanto, a DFT falha em descrever sistemas com interações fracas, sendo necessário empregar uma correção para este método, que considere as descrições das interações de van der Waals e propicie uma descrição das forças de longo alcance, melhorando a descrição de sistemas atomísticos.

As considerações de interações de van der Waals no âmbito da DFT surgiram a partir de ajustes paramétricos baseados em dados empíricos. Essa abordagem alternativa ao uso de um funcional de correlação não local, é conhecida como DFT corrigida por dispersão (DFT-D) (GRIMME, 2011). O modo como a contribuição de dispersão é tratada foi proposta por London em um modelo de atração entre gases nobres. London demonstrou que momentos de dipolo espontâneos nos átomos são provenientes das flutuações das densidades eletrônicas devido as interações, implicando em uma diminuição da energia do sistema (GRIMME; EHRLICH; GOERIGK, 2011). Nesse âmbito, a abordagem corrigida por dispersão DFT-D sucedeu a abordagem DFT-D2, proposta por Grimme (2006). Essa abordagem apresenta um viés empírico, onde os coeficientes atômicos são independentes da estrutura eletrônica, não descrevendo de maneira correta os processos de oxidação por transferência de carga (GRIMME et al., 2010). Adiciona-se à energia total a energia de dispersão (E_{disp}), logo,

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{KS-DFT}} + E_{disp}, \quad (2.78)$$

onde $E_{\text{KS-DFT}}$ é a energia de KS, obtida a partir de um dado funcional de troca e correlação, e E_{disp} é a correção da energia de dispersão calculada empiricamente, por exemplo, para o caso D2, através de:

$$E_{disp}^{\text{D2}} = -s^6 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}), \quad (2.79)$$

onde o fator de escala global que depende apenas da densidade padrão é representado por s^6 , R_{ij} descreve a distância interatômica e C_6^{ij} corresponde ao coeficiente de dispersão do par de átomos ij , definido como

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}. \quad (2.80)$$

Para evitar possíveis singularidades para o caso em que R_{ij} for suficientemente pequeno, utiliza-se uma função de amortecimento, $f_{dmp}(R_{ij})$, com dependência na distância interatômica. Dessa maneira, o denominador cresce à medida que a distância interatômica ij diminui, que concerne a soma dos raios de vdW. A formulação da função de amortecimento obedece a distribuição de Fermi, que pode ser escrita como

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d\left(\frac{R_{ij}}{R_r} - 1\right)}}, \quad (2.81)$$

onde d é o termo que especifica a parametrização que auxilia na correção de distâncias intermediárias, R_r é a soma dos raios de van der Waals. Em suma, a função $f_{dmp}(R_{ij})$ descreve as interações de curto alcance, evitando dupla contagem da correlação em distâncias intermediárias. Visando minimizar o empirismo e efetuar melhorias na acurácia das correções de dispersão, Grimme et al. (2010) realizaram uma reformulação na abordagem, resultando no método DFT-D3.

O que difere nas duas abordagens é a separação da energia de dispersão em duas partes, onde a interação entre dois corpos $E^{(2)}$ e a interação entre três corpos $E^{(3)}$ são escritas como uma soma. Assim, a correção de dispersão apresenta o seguinte formato

$$E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)}, \quad (2.82)$$

onde os termos de separação na energia de dispersão são representados como

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \quad ; \quad E^{(3)} = \sum_{ABC} f_{d,(3)}(\bar{r}_{ABC}) E^{ABC}, \quad (2.83)$$

em que o primeiro somatório decorre em todos os pares de átomos do sistema. Analogamente a equação (2.79), s^6 é um fator de escala global dependente do funcional de troca e correlação, C_n^{AB} é o coeficiente de dispersão que denota a média isotrópica, isto é, a ordem de dispersão ($n = 6, 8, 10, \dots$) para o par atômico AB, r_{AB}^n é a distância interatômica entre os átomos A e B. Os termos $f_{d,n}(r_{AB})$ e $f_{d,(3)}(\bar{r}_{ABC})$ são as funções de amortecimento para dois e três corpos, respectivamente, em que \bar{r}_{ABC} denota a média geométrica das distâncias entre os átomos ABC. Ainda nesse contexto, E^{ABC} é o termo de dispersão não aditivo para três átomos, derivado da teoria de perturbação de terceira ordem, também conhecido como Axilrod-Teller-Muto ou dipolo triplo (GRIMME et al., 2010), que apresenta o formato

$$E^{ABC} = \frac{C_9^{ABC} (3 \cos(\theta_a) \cos(\theta_b) \cos(\theta_c) + 1)}{(r_{AB} r_{BC} r_{CA})^3}, \quad (2.84)$$

onde θ_a , θ_b e θ_c são ângulos internos do triângulo formado pelos átomos A, B e C formados pelas distâncias interatômicas r_{AB} , r_{BC} e r_{CA} , que correspondem aos pares de átomos AB, BC, CA. Como a contribuição total de três corpos é exclusivamente menor que a E_{disp} , convenientemente, é razoável aproximar os coeficientes de dipolo triplo via média geométrica, assim

$$C_9^{ABC} \approx -\sqrt{C_6^{AB} C_6^{AC} C_6^{BC}}.$$

Ao implementar os cálculos para o sistema de interação entre dois corpos, $E^{(2)}$, Grimme detectou inconsistências para os termos correspondentes a $n > 8$. Para evitar esse comportamento empregou-se truncamento de série para $n = 8$. Ainda é sugerido ignorar o termo de três corpos por causa de sua menor contribuição energética e maior custo computacional. Nesse sentido, os coeficientes assumem o formato proposto por Casimir e Polder (1948), que considera a suscetibilidade dipolar média em um frequência imaginária ω , definida como:

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) d\omega, \quad (2.85)$$

onde a polarizabilidade $\alpha(i\omega)$ dependente da frequência de dipolos fragmentados na equação (2.85) não suscita um sentido físico, no entanto, matematicamente, esse termo é o mais preferível em relação aos termos que ele se assemelha em frequências reais (GRIMME et al., 2010). Logo, para o método DFT-D3, a função de amortecimento apresenta um novo formato, equação (2.86)

$$f_{d,n}(R_{AB}) = \frac{1}{1 + 6 \left(\frac{R_{AB}}{s_{r,n} R_0^{AB}} \right)^{-\alpha_n}}, \quad (2.86)$$

onde α_n é o termo de tendência ou decaimento que, por sua vez, é ajustado de modo que a correção de dispersão seja menor que um por cento em relação a máxima energia de dispersão em módulo, para distâncias de ligações covalentes. O fator de escala $s_{r,n}$ depende da ordem n e do raio de corte para o termo R_0^{AB} (GRIMME et al., 2010). No presente trabalho utilizaremos correções de van der Waals, especificamente o funcional DFT-D3, por apresentar uma melhor descrição para sistemas que envolvem superfícies, como estruturas derivadas do grafeno (BAKHSHI; FARHADIAN, 2018) em título de exemplo.

2.5 Funções Base

2.5.1 Cálculos periódicos e não-periódicos

As estruturas cristalinas são caracterizadas pela unidade de repetição, denominada célula unitária, que se repetem infinitamente no espaço, formando um arranjo regular de átomos. Esse arranjo pode ser descrito por uma rede de pontos discretos, a rede de Bravais, que representa a periodicidade da geometria estrutural, independente da forma das unidades replicadas. Essas unidades replicadas são intituladas de base, assim, uma estrutura cristalina é um um arranjo regular que se replica em uma base (KITTEL; MCEUEN, 2018). As redes de Bravais são responsáveis pelas configurações elementares

que resultam em uma combinação de sistemas cristalinos, constituída tridimensionalmente em todos os pontos com vetor de translação dado por

$$\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3, \quad (2.87)$$

onde u_1 , u_2 e u_3 são inteiros arbitrários, enquanto \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são vetores da célula unitária. Se a partir do referencial de dois diferentes pontos, \mathbf{r} e \mathbf{r}' , o arranjo atômico for invariável, de maneira que

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3, \quad (2.88)$$

logo, os vetores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são chamados de vetores primitivos e o espaço por eles restringido é conhecido por célula unitária primitiva, ou simplesmente célula primitiva, isto é, uma célula unitária de volume mínimo, dentro de uma condição periódica de contorno (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Como o potencial efetivo tem a mesma periodicidade da rede, a solução das equações de Kohn-Sham surgem pela expansão de seus orbitais. Uma simplificação do Teorema de Bloch, que associa um potencial com a mesma periodicidade da rede cristalina

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = V(\mathbf{r}), \quad (2.89)$$

permite essa expansão, usando funções de base de ondas planas. Portanto, a função de onda que descreve cada orbital pode ser expressa em termos de autofunções de Bloch,

$$\phi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.90)$$

onde \mathbf{k} é o vetor de onda do espaço recíproco, enquanto $u_{\mathbf{k}}$ é a função com a periodicidade da rede cristalina de Bravais, de modo que

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}). \quad (2.91)$$

Como a função associada a rede cristalina tem a periodicidade da rede, pode-se obter um conjunto de vetores \mathbf{G} que permitem a expansão da base em uma rede de Fourier, tal que

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.92)$$

onde os coeficientes da série são denotados por C_G , os vetores de translação da rede recíproca são representados por \mathbf{G} e o volume da célula unitária é correspondido pelo termo Ω_0 . Logo, $u(\mathbf{k})$ é invariante a qualquer translação. Portanto, qualquer vetor que compartilhe a periodicidade da rede será invariante sobre \mathbf{T} . O vetor \mathbf{k} pertence ao espaço recíproco, mas não segue necessariamente a periodicidade da rede de Bravais. Assim, para encontrar o conjunto correspondente de vetores de base no espaço recíproco, recorre-se a expressão

$$\mathbf{G} = \mathbf{b}_1 v_1 + \mathbf{b}_2 v_2 + \mathbf{b}_3 v_3, \quad (2.93)$$

onde \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 correspondem aos vetores primitivos no espaço recíproco e v_1 , v_2 e v_3 descrevem valores inteiros. Cada vetor \mathbf{b}_i , onde $n = 1, 2, 3, \dots$, é ortogonal em relação aos dois vetores primitivos da rede cristalina. Semelhantemente ao espaço real, é possível definir uma célula primitiva de volume mínimo para o espaço recíproco, a chamada célula de Wigner-Seitz, também conhecida como Primeira Zona de Brillouin (ASHCROFT; MERMIN, 1976; KITTEL; MCEUEN, 2018).

Assim, de acordo com o teorema de Bloch, não é necessário determinar a função de onda do elétron em todo o espaço resolvendo a equação de KS. Basta conhecer a solução na unidade original, pois a solução fora da unidade original é idêntica, com exceção do fator de fase $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Então, pode-se utilizar o teorema de Bloch para escrever a função de onda eletrônica como um conjunto de potenciais periódicos de ondas planas, como

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.94)$$

onde $C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ é um número complexo. Isso reduz resolver infinitas equações de partícula única a um conjunto finito de ondas planas com um número infinito de pontos \mathbf{k} na Primeira Zona de Brillouin. O conjunto de ondas planas resolve o problema da função de onda infinita, no entanto, é necessário conhecer a função de onda envolvida na soma vetorial infinita da rede recíproca. Determinar a energia de corte limita o cálculo às funções de onda cuja energia cinética é menor que a energia de corte pré-definida. Assim, as soluções apresentam a energia cinética no seguinte formato

$$T = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2, \quad (2.95)$$

onde a soma de infinitos vetores de onda \mathbf{k} é reduzido a uma soma com valores de energia cinética menores que a energia de corte (T_c), escrita como

$$T_c = \frac{1}{2} \mathbf{G}^2. \quad (2.96)$$

O conjunto de base de ondas planas pode ser truncado para incluir apenas ondas planas com energia cinética menor que a energia de corte, logo, pode-se escrever

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < T_c. \quad (2.97)$$

Assim, a soma infinita de vetores de onda \mathbf{k} no conjunto de ondas planas pode ser representada como

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{|\mathbf{k}+\mathbf{G}| < \mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.98)$$

A energia de corte é definida para cada sistema, de modo que o sistema com energia de corte maior na célula unitária seja considerado e, conseqüentemente, utilizado para as ondas planas (SHOLL; STECKEL, 2011).

A obtenção das propriedades físicas envolve a soma de todos os orbitais KS. Isso significa que em um sistema periódico é necessário integrar todos os estados ocupados da Zona de Brillouin (ZB). Todavia, o Teorema de Bloch implica a dificuldade de calcular integrais sobre infinitos pontos \mathbf{k} na Zona de Brillouin. Aproveitando a simetria do sistema, a integral pode ser resolvida em uma região menor da Zona de Brillouin, a chamada Zona de Brillouin Irredutível, que consiste na menor parte da Zona de Brillouin e contém todas as informações necessárias para descrever a Zona de Brillouin (KOHANOFF, 2006).

Portanto, a integração em infinitos pontos \mathbf{k} se reduz a uma soma ponderada de finitos pontos \mathbf{k} . Pode-se então, substituir a integral por uma soma ponderada, tal que

$$\frac{1}{\Omega_0} \int_{\text{ZB}} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} \omega_{i\mathbf{k}}, \quad (2.99)$$

onde $\omega_{i\mathbf{k}}$ corresponde ao peso dado aos pontos de integração, evitando a soma sobre infinitos pontos \mathbf{k} . Em sistemas não periódicos, a abordagem acima é mantida, no entanto, regiões de separação devem ser estabelecidas entre as imagens periódicas no vácuo, criando uma aproximação de supercélula. Assim, as condições de contorno periódicas são mantidas e a supercélula é replicada em todas as direções, de modo que a célula deve ser grande o suficiente para não interagir com suas imagens replicadas periodicamente. Portanto, busca-se que as propriedades físicas e químicas convirjam com relação ao tamanho da célula, por isso é necessário ajustar o tamanho da célula através dos testes de convergência para que não haja erros ou inconsistências nos cálculos (KOHANOFF, 2006).

2.5.2 PAW

Para contornar o problema do custo computacional de descrever sistemas com suas funções de onda reais através de ondas planas, surgiu o método de Pseudopotenciais (PP) (PAYNE et al., 1992). Nesta abordagem, os elétrons são divididos em elétrons de caroço (próximos ao núcleo) e elétrons de valência, onde o limite entre os dois é definido por um raio de corte. Devido à forte interação de Coulomb, a função de onda eletrônica da região do caroço exibe oscilações maiores devido à necessidade de manter a ortogonalidade ao estado de valência. Essa separação indica que os graus de liberdade dos elétrons localizados na região do caroço são simplificados (*Frozen Core Approximation*). Desta forma, uma função de onda suave chamada pseudofunção descreve a região do núcleo, convergindo com a função de onda dos elétrons de valência no raio de corte.

Essa aproximação não interfere na descrição da estrutura eletrônica do sistema, pois os elétrons envolvidos (de caroço) não participam de ligações químicas (PICKETT, 1989). Portanto, o potencial desta região é aproximadamente constante em qualquer ambiente químico. Isso permite que as funções correspondentes aos elétrons de valência oscilem menos em regiões próximas ao núcleo, já que a condição ortogonal ao estado do núcleo não é mais necessária devido à sua condição estacionária (PAYNE et al., 1992).

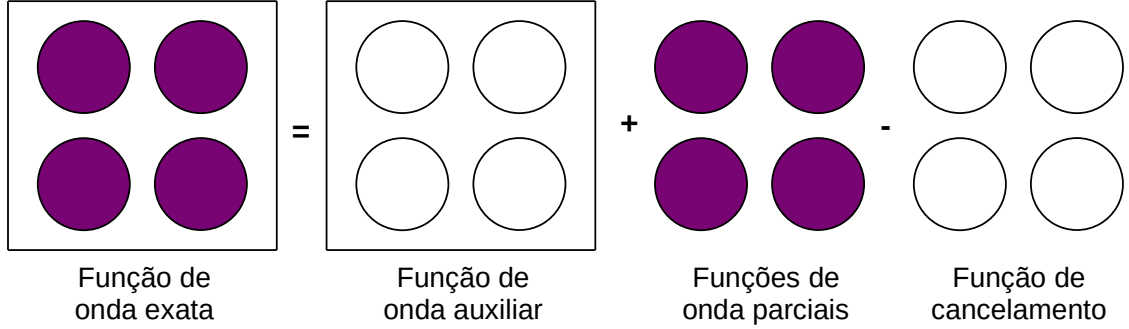
Além do método de Pseudopotenciais, outras metodologias foram desenvolvidas, como os métodos de ondas aumentadas (AW) (SLATER, 1937), que mantém a informação do correto comportamento nodal das funções de onda que descrevem os elétrons de valência. O PAW (do inglês *Projector Augmented Wave*) (BLÖCHL, 1994) combina os métodos AW e Pseudopotenciais, de maneira que um único método seja responsável pela descrição dos elétrons, com funções de onda completas e um potencial determinado pela densidade de carga completa.

O PAW consiste em reformular a função de onda exata, $|\Psi\rangle$, que se comporta de maneira singular na região atômica e intersticial, cuja região atômica apresenta altas oscilações, enquanto a região intersticial apresenta oscilações suavizadas. O método PAW abrange uma função de onda auxiliar (pseudofunção), $|\tilde{\Psi}\rangle$, que é ajustada de maneira exata com a função de onda real na região do interstício e, no entanto, se comporta de maneira suave no interior da região atômica. Para reparar o erro da função de onda auxiliar no interior da região atômica calcula-se a expansão de um centro, $|\tilde{\Psi}^1\rangle$, para cada átomo e, através de métodos matemáticos, obtém-se a expansão de um centro da função de onda real $|\Psi^1\rangle$ a partir da expansão de um centro $|\tilde{\Psi}^1\rangle$.

Assim, a função de onda real é representada como a contribuição da função de onda auxiliar e a diferença entre as expansões de um centro das funções de onda verdadeira e auxiliar, conforme Figura 8. Assim, a equação (2.100) é escrita de modo a ser aplicado para cada átomo em cada orbital e para a densidade eletrônica

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + (|\Psi^1\rangle - |\tilde{\Psi}^1\rangle) . \quad (2.100)$$

Figura 8 – Representação das contribuições da função de onda real.



Adaptado de (PIOTROWSKI, 2012).

Um dos fundamentos do método PAW está relacionado com o mapeamento da função de onda real com uma estrutura nodal completa em uma função de onda auxiliar, o que propicia vantagens numéricas. Quando estendido para ondas planas, isso resulta em uma função de onda auxiliar suave e de convergência rápida. Assim, todas as propriedades físicas podem ser avaliadas após a reconstrução da verdadeira função de onda.

A construção das funções de onda auxiliares devem ser realizadas de maneira isolada para cada orbital e pontos \mathbf{k} . Logo, a transformação da função onda auxiliar em uma função de onda real ocorre através da transformação linear, equação (2.101)

$$|\Psi\rangle = \tau |\tilde{\Psi}\rangle . \quad (2.101)$$

As funções de onda auxiliares são obtidas a partir da resolução das equações de Kohn-Sham subsequente às transformações das funções de onda, onde obtêm-se as funções auxiliares

$$\hat{H} |\Psi\rangle = \varepsilon |\Psi\rangle \quad (2.102)$$

$$\tau^t \hat{H} \tau |\tilde{\Psi}\rangle = \tau^t \tau \varepsilon |\tilde{\Psi}\rangle , \quad (2.103)$$

onde a equação (2.103) é típica de Schroedinger, no entanto, o Hamiltoniano apresenta o formato $\tau^t \hat{H} \tau$ e as funções de onda auxiliares são suaves.

A transformação linear remete o método PP para o método AW, que utiliza as funções de onda completas. Logo, as funções de onda auxiliares são responsáveis por

originar a função de onda real, onde calcula-se o funcional de energia. O operador de transformação τ altera a função de onda auxiliar em cada região atômica, desencadeando uma função de onda resultante com a correta estrutura nodal

$$\tau = 1 + \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{S}_{\mathbf{R}}, \quad (2.104)$$

onde a transformação linear é definida como a soma entre a matriz identidade e as contribuições atômicas $\mathbf{S}_{\mathbf{R}}$ e o termo \mathbf{R} refere-se ao índice atribuído ao sítio atômico. Como $\mathbf{S}_{\mathbf{R}}$ é definido em termos das soluções da equação de Schrödinger para um átomo isolado $|\Psi_i\rangle$, para cada átomo adiciona-se a diferença entre as funções de onda real e auxiliar.

As contribuições dispostas no termo $\mathbf{S}_{\mathbf{R}}$ são locais e auxiliam um conjunto de base, pois, próximo ao núcleo, as funções de onda de valência podem ser expressas como uma superposição de ondas parciais com coeficientes desconhecidos, representado como:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_i C_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.105)$$

onde o índice i refere-se ao sítio atômico \mathbf{R} , aos índice de momento angular (l, m) e ao índice adicional referente às ondas parciais com o mesmo número quântico e momento angular no mesmo sítio. A equação (2.105) tem validade para $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{R}}| < r_{c,\mathbf{R}}$, onde o termo $\mathbf{R}_{\mathbf{R}}$ é a posição do núcleo no sítio \mathbf{R} . As ondas parciais não são ligadas e, portanto, não são normalizadas, ao menos que sejam truncadas além de um raio r_c . No método PAW o resultado independe da localidade do truncamento das ondas planas, desde que seja realizado na proximidade do núcleo.

Para cada onda parcial, seleciona-se uma onda parcial auxiliar e, no que se refere à contribuição local $\mathbf{S}_{\mathbf{R}}$ para o operador de transformação, é necessário introduzir a seguinte identidade:

$$|\phi_i\rangle = (1 + \mathbf{S}_{\mathbf{R}}) |\tilde{\phi}_i\rangle \quad (2.106)$$

$$\mathbf{S}_{\mathbf{R}} |\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle. \quad (2.107)$$

O termo $(1 + \mathbf{S}_{\mathbf{R}})$ altera a função de onda apenas localmente, onde $|\Psi_i\rangle$ são ondas parciais e $|\tilde{\Psi}_i\rangle$ contrapartes auxiliares que se tornam idênticas além de um certo raio r_c

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) \quad \text{para} \quad |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{R}}| > r_{c,\mathbf{R}}. \quad (2.108)$$

Nesse contexto, faz-se necessário aplicar o operador de transformação a uma função de onda auxiliar arbitrária, porém, a função de onda auxiliar precisa ser expandida localmente em ondas parciais auxiliares, isto é,

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_i \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad \text{para} \quad |\mathbf{r} - \mathbf{R}_R| < r_{c,R}, \quad (2.109)$$

onde $\langle \tilde{p}_i |$ denota as funções projetoras, que estabelecem localmente as funções de onda auxiliares na região atômica. A partir da equação (2.109), pode-se escrever

$$\sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1, \quad (2.110)$$

válida dentro de r_c e para qualquer função de onda auxiliar cuja a expansão possa ocorrer localmente em ondas parciais auxiliares $|\tilde{\phi}_i\rangle$, se $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{i,j}$. Neste caso, as funções projetoras e as ondas parciais não necessitam ser ortogonais entre si.

Combinando as equações (2.107) e (2.109), é possível introduzir S_R para qualquer função de onda auxiliar, isto é:

$$S_R |\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i S_R |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_i \rangle \quad (2.111)$$

$$= \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle, \quad (2.112)$$

desse modo, o operador de transformação pode ser escrito como:

$$\tau = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i |, \quad (2.113)$$

onde a soma é efetuada sobre todas as ondas parciais de todos os átomos. Assim, pode-se escrever a função de onda verdadeira com o seguinte formato:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad (2.114)$$

$$= |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_R (|\Psi_R^1\rangle - |\tilde{\Psi}_R^1\rangle), \quad (2.115)$$

onde

$$|\Psi_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle , \quad (2.116)$$

$$|\tilde{\Psi}_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle . \quad (2.117)$$

Nessa perspectiva, longe dos átomos, as ondas parciais são par-idênticas, equação (2.108), de modo que a função de onda auxiliar é idêntica à função de onda verdadeira, ou seja, $\Psi(\mathbf{r}) = \tilde{\Psi}(\mathbf{r})$. Em contrapartida, na região próxima aos átomos, a função de onda verdadeira é construída a partir das ondas parciais, $\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_R^1(\mathbf{r})$, com a correta estrutura nodal, devido à função de onda auxiliar e sua expansão em ondas parciais serem iguais.

As expansões em ondas parciais são truncadas. Conseqüentemente, as ondas planas passam a contribuir para a função de onda real dentro da região atômica. A vantagem desse processo é que os termos perdidos durante o truncamento das expansões das ondas parciais são parcialmente compensados pelas ondas planas, explicando assim a rápida convergência das expansões em ondas parciais.

Ao reescrever a função de onda real, a equação (2.100) assume a seguinte forma:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle - \sum_i (|\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle , \quad (2.118)$$

em que o primeiro termo denota a função de onda auxiliar, idêntica à função de onda real fora das esferas. O segundo termo refere-se às funções de onda parciais, que são soluções da equação de Schrödinger para o átomo isolado. O terceiro termo visa cancelar a função auxiliar dentro da região atômica, ao mesmo tempo, em que cancela a contribuição das ondas parciais fora dessa região.

Para os elétrons na região do núcleo, emprega-se a aproximação de núcleo congelado, o que implica que a densidade e a energia desses elétrons devem ser idênticas às dos átomos isolados correspondentes. Através da transformação τ , as funções de onda dos elétrons do núcleo tornam-se ortogonais, uma propriedade inerente a essa transformação. Dessa maneira, o conjunto de ondas parciais $|\phi_i\rangle$ inclui exclusivamente estados de valência que são ortogonais às funções de onda do núcleo.

A estrutura das funções de onda de valência, que representam os orbitais de Kohn-Sham para os elétrons do núcleo, segue a mesma forma da função associada aos elétrons de valência

$$|\Psi_i^c\rangle = |\tilde{\Psi}_i^c\rangle + |\phi_i^c\rangle - |\tilde{\phi}_i^c\rangle , \quad (2.119)$$

onde i é o índice dos estados do núcleo. Os coeficientes das ondas parciais são constantemente fixados em unidade para os estados do núcleo, suprimindo assim a necessidade de estabelecer funções projetoras.

Obtida a equação (2.115), torna-se possível obter quantidades físicas de interesse através do valor esperado de um operador \hat{A} , que ser derivado tanto da função de onda verdadeira, que foi reconstruída, quanto diretamente da função de onda auxiliar:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n \langle \Psi_n | A | \Psi_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle \quad (2.120)$$

$$= \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tau^t A \tau | \tilde{\Psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle, \quad (2.121)$$

onde f_n representa as ocupações dos estados de valência, n é o índice que identifica o número de banda, os pontos \mathbf{k} e o *spin*, e N_c é o número total de estados do caroço. A primeira soma refere-se aos estados de valência, enquanto a segunda soma refere-se aos estados do caroço $|\phi_n^c\rangle$. Ao decompor a matriz dos elementos e suas contribuições individuais, logo:

$$\langle \Psi_n | \hat{A} | \Psi_n \rangle = \left\langle \tilde{\Psi}_n + \sum_R (\Psi_R^1 - \tilde{\Psi}_R^1) \left| \hat{A} \right| \tilde{\Psi}_n + \sum_{R'} (\Psi_{R'}^1 - \tilde{\Psi}_{R'}^1) \right\rangle, \quad (2.122)$$

que resulta em

$$\begin{aligned} \langle \Psi_n | \hat{A} | \Psi_n \rangle = & \left[\langle \tilde{\Psi}_n | \hat{A} | \tilde{\Psi}_n \rangle + \sum_R \left(\left\langle \Psi_R^1 \left| \hat{A} \right| \Psi_R^1 \right\rangle - \left\langle \tilde{\Psi}_R^1 \left| \hat{A} \right| \tilde{\Psi}_R^1 \right\rangle \right) \right] + \\ & + \left\{ \sum_R \left(\left\langle \Psi_R^1 - \tilde{\Psi}_R^1 \left| \hat{A} \right| \tilde{\Psi}_n - \tilde{\Psi}_R^1 \right\rangle + \left\langle \tilde{\Psi}_n - \tilde{\Psi}_R^1 \left| \hat{A} \right| \Psi_R^1 - \tilde{\Psi}_R^1 \right\rangle \right) + \right. \\ & \left. + \sum_{R \neq R'} \left\langle \Psi_R^1 - \tilde{\Psi}_R^1 \left| \hat{A} \right| \Psi_{R'}^1 - \tilde{\Psi}_{R'}^1 \right\rangle \right\}. \quad (2.123) \end{aligned}$$

Os termos dispostos entre colchetes na equação (2.123) são avaliados explicitamente, ao passo que a parte entre o conjunto de chaves é negligenciada. Isso ocorre devido às somas nos termos entre chaves desaparecerem rapidamente para operadores locais, tão rapidamente quanto o tempo necessário para que a expansão de ondas parciais atinja a convergência. Dessa forma, as somas podem ser truncadas no termo em que a adição de funções não altere o resultado dentro do nível de precisão necessário. O termo contendo $\Psi_R^1 - \tilde{\Psi}_R^1$ é suprimido além da região aumentada, dado que as ondas parciais são praticamente idênticas fora dessa região. Quanto ao termo envolvendo $\tilde{\Psi}_n - \tilde{\Psi}_R^1$, deixa de existir na região aumentada, desde que a expansão em ondas parciais seja suficientemente

convergente. Em nenhuma região do espaço, ambas as funções $\Psi_R^1 - \tilde{\Psi}_R^1$ e $\tilde{\Psi}_n - \tilde{\Psi}_R^1$ são simultaneamente diferentes de zero. As funções $\Psi_R^1 - \tilde{\Psi}_R^1$ associadas a diferentes sítios não apresentam valores diferentes de zero na mesma região do espaço. Por conseguinte, a componente entre o conjunto de chaves na equação (2.123) se anula para operadores como a energia cinética. No entanto, para operadores não-locais, essa componente deve ser reputada.

Dessa maneira, a equação para o valor esperado com as contribuições individuais pode ser reescrita como:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n \left(\langle \tilde{\Psi}_n | \hat{A} | \tilde{\Psi}_n \rangle + \langle \Psi_n^1 | \hat{A} | \Psi_n^1 \rangle - \langle \tilde{\Psi}_n^1 | \hat{A} | \tilde{\Psi}_n^1 \rangle \right) + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle, \quad (2.124)$$

e, ao expandir os termos, obtém-se:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \hat{A} | \tilde{\Psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle + \sum_R \left(\sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \phi_j | \hat{A} | \phi_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_{c,R}} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle \right) + \\ - \sum_R \left(\sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \tilde{\phi}_j | \hat{A} | \tilde{\phi}_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_{c,R}} \langle \tilde{\phi}_n^c | \hat{A} | \tilde{\phi}_n^c \rangle \right), \end{aligned} \quad (2.125)$$

onde $D_{i,j}$ denota a matriz de densidade de um centro, escrita no formato

$$D_{i,j} = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_j \rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_n \rangle = \sum_n \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_n \rangle f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_j \rangle. \quad (2.126)$$

Os estados de caroços auxiliares, $\tilde{\phi}_n^c$, possibilitam a incorporação das caudas das funções de onda do caroço na região das ondas planas, garantindo que a integração das ondas parciais seja anulada além de r_c . Na porção das caudas, $\tilde{\phi}_n^c$ é idêntico aos estados de caroço reais, todavia, no interior das esferas atômicas, representam extensões suaves.

Em relação à densidade eletrônica, é possível representá-la da seguinte maneira:

$$\rho(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \sum_R \left(\rho_R^1(\mathbf{r}) - \tilde{\rho}_R^1(\mathbf{r}) \right), \quad (2.127)$$

onde

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_n f_n \tilde{\Psi}_n^*(\mathbf{r}) \tilde{\Psi}_n(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_c \quad (2.128)$$

$$\rho_{\text{R}}^1(\mathbf{r}) = \sum_{i,j \in \text{R}} D_{i,j} \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + \rho_{c,\text{R}} \quad (2.129)$$

$$\tilde{\rho}_{\text{R}}^1(\mathbf{r}) = \sum_{i,j \in \text{R}} D_{i,j} \tilde{\phi}_j^*(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_{c,\text{R}}, \quad (2.130)$$

em que $\rho_{c,\text{R}}$ representa a densidade do caroço, $\tilde{\rho}_{c,\text{R}}$ corresponde à densidade do caroço auxiliar, que é idêntica à densidade do caroço fora da região atômica, mas suave na região interna. Em relação à energia total, pode-se escrevê-la com três contribuições, logo:

$$E([\tilde{\Psi}_n], \text{R}_i) = \tilde{E} + \sum_{\text{R}} \left(E_{\text{R}}^1 - \tilde{E}_{\text{R}}^1 \right), \quad (2.131)$$

em que a componente associada às ondas planas, denotada por E , inclui apenas funções suaves e é avaliada em um *grid* igualmente espaçado nos espaços real e recíproco, sendo sua forma semelhante às expressões de PP:

$$\begin{aligned} \tilde{E} = \sum_n \left\langle \tilde{\Psi}_n \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \tilde{\Psi}_n \right\rangle + \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{[\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \tilde{Z}(\mathbf{r})][\tilde{\rho}(\mathbf{r}') + \tilde{Z}(\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \\ + \int d^3 r \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \varepsilon(\mathbf{r}, [\tilde{\rho}]) + \int r v(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.132)$$

onde a função $\tilde{Z}(\mathbf{r})$ incorpora uma dependência angular da densidade do caroço. Os dois últimos termos da equação (2.131) representam correções centradas nos átomos, sendo possível avaliá-los por meio de uma expansão em harmônicos esféricos sobre um *grid* radial. A configuração nodal das funções de onda pode ser delineada em um *grid* radial logarítmico, o qual se torna especialmente denso nas proximidades do caroço.

$$\begin{aligned} E_{\text{R}}^1 = \sum_{i,j \in \text{R}} D_{i,j} \left\langle \phi_j \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle + \sum_{n \in \text{R}}^{N_{c,\text{R}}} \left\langle \phi_n^c \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_n^c \right\rangle + \\ + \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{[\rho^1(\mathbf{r}) + Z(\mathbf{r})][\rho^1(\mathbf{r}') + Z(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \\ + \int d^3 r \rho^1(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}, [\rho^1]), \end{aligned} \quad (2.133)$$

$$\begin{aligned}
\tilde{E}_R^1 &= \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \left\langle \phi_j \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \\
&+ \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) + \tilde{Z}(\mathbf{r})][\tilde{\rho}^1(\mathbf{r}') + \tilde{Z}(\mathbf{r}')] +}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \\
&+ \int d^3r \tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}, [\tilde{\rho}^1]) + \int d^3r \tilde{v}(\mathbf{r}) \tilde{\rho}^1(\mathbf{r}), \tag{2.134}
\end{aligned}$$

onde a densidade de carga nuclear $-Z(\mathbf{r})$ é estabelecida como uma soma de funções δ sobre os locais nucleares,

$$Z(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} Z_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \tag{2.135}$$

cujos termos $Z_{\mathbf{R}}$ representam o número atômico. Nas equações (2.132) e (2.134), foram incorporados os potenciais $v(\mathbf{r})$ e $\tilde{v}(\mathbf{r})$. A inserção dos supramencionados potenciais ocorre devido ao potencial autoconsistente resultante da componente de ondas planas não ser necessariamente suave. Dessa forma, esses potenciais contribuem para a convergência das ondas planas, sem alterar os resultados.

No método PAW, todas as aproximações estão incluídas no funcional de energia total, compreendendo a aproximação de caroço congelado, a expansão de ondas planas para as funções de onda auxiliares e as expansões em ondas parciais. O supracitado método revela-se viável e conveniente para a resolução das equações de Kohn-Sham, pois permite a reconstrução da função de onda real dos sistemas por meio de funções auxiliares. Com isso, o tratamento das regiões atômicas é abrangente, resultando em uma precisão satisfatória nos resultados. Após estabelecer a metodologia para obter os orbitais de Kohn-Sham e derivar o funcional de energia total, juntamente com outros parâmetros de cálculo, torna-se possível determinar as propriedades de interesse para caracterizar os sistemas estudados.

2.6 *Ab Initio Molecular Dynamics*

Dinâmica Molecular (tradução livre do inglês *Molecular Dynamics* – MD) é uma metodologia de simulação computacional baseada nos princípios básicos de mecânica clássica empregada para calcular as propriedades de equilíbrio de um sistema clássico constituído por múltiplos corpos. A referida metodologia é utilizada quando os cálculos das forças atuantes sobre os átomos são efetuados por meio de potenciais-modelos (sejam empíricos ou semiempíricos), os quais procuram reproduzir os potenciais interatômicos. Entretanto, nesse contexto, a natureza quântica das interações não são consideradas.

A essência por trás das simulações de Dinâmica Molecular é a capacidade de reproduzir condições experimentais reais. Inicialmente, o procedimento segue uma preparação

de uma amostra do material sob estudo, ajustando os mecanismos para mensurar as quantidades observáveis e estabelecendo uma taxa de amostragem para registrar essas quantidades em função do tempo. O sistema evolui de acordo com as equações de Newton, sendo necessário um período para que atinja o equilíbrio. Após essa fase, estatísticas são extraídas da simulação, possibilitando uma estimativa mais precisa das quantidades aferidas, comparáveis a experimentos reais.

Para mensurar uma quantidade observável em uma simulação de MD, é necessário, inicialmente, expressar essa quantidade como uma função das posições e momentos das partículas no sistema. Exemplificando, uma definição conveniente da temperatura em um sistema de muitos corpos recorre ao teorema da equipartição, logo

$$\left\langle \frac{mv_\alpha^2}{2} \right\rangle = \frac{k_B T}{2}, \quad (2.136)$$

onde k_B denota a contante de Boltzmann e T corresponde a temperatura relacionada às velocidades das partículas por meio do princípio da equipartição da energia. Em uma simulação, adota-se a equação (2.136) como uma definição operacional da temperatura. Na prática, o cálculo da energia cinética total do sistema é dividido pelo número de graus de liberdade N_f . Visto que a energia cinética total de um sistema varia, a temperatura pode ser representada pela seguinte equação

$$T(t) = \sum_i \left(\frac{mv_i^2(t)}{k_B N_f} \right). \quad (2.137)$$

As variações relativas à temperatura serão aproximadamente da ordem de $\left(1/\sqrt{N_f}\right)$. Portanto, para obter uma estimativa mais precisa, é necessário realizar mais amostragens. Um programa típico de MD é estruturado da seguinte maneira: (i) os parâmetros que especificam as condições iniciais do sistema são lidos; (ii) as forças atuantes sobre todas as partículas são calculadas; (iii) as equações de movimento de Newton são integradas. Esses dois últimos passos formam o núcleo da simulação, sendo repetidos até que o tempo de evolução do sistema e o tempo necessário para efetuar medidas, fundamentais na determinação das médias estatísticas, seja satisfeito; (iv) ao concluir o ciclo central, ou seja, passos (ii) e (iii), o cálculo é finalizado, e as médias das quantidades mensuradas são obtidas.

Em relação às equações de movimento de Newton, pode-se escrever:

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = F_\alpha = -\frac{\partial E_T}{\partial \mathbf{R}_\alpha}, \quad (2.138)$$

onde o índice α é atribuído aos 3M graus de liberdade, a dinâmica dos átomos segue as leis clássicas do movimento. Para resolver as equações de Newton, é essencial discretizar as equações diferenciais acopladas, isto é, convertê-las em diferenças finitas. Assim, a trajetória é discretizada em intervalos de tempo Δt . Dadas as condições iniciais e considerando o potencial de interação, e, por conseguinte, a força entre as partículas, como funções contínuas e diferenciáveis, é possível determinar a posição, a velocidade e outras variáveis dinâmicas em um instante de tempo posterior, $t + \Delta t$. A escolha apropriada do valor de Δt é crucial; este não deve ser tão pequeno a ponto de impedir a evolução do sistema e não deve ser excessivamente grande, a fim de manter as constantes de movimento inalteradas.

No que se refere aos cálculos, a discretização das equações de movimento ocorre através do algoritmo de Verlet (1967), onde a primeira e a segunda derivada em relação ao tempo são substituídas pelas expressões diferenciais (2.139) e (2.140), respectivamente.

$$\dot{\mathbf{R}}_i(t) \approx \frac{\mathbf{R}_i(t + \Delta t) - \mathbf{R}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}, \quad (2.139)$$

$$\ddot{\mathbf{R}}_i(t) \approx \frac{\mathbf{R}_i(t + \Delta t) - 2\mathbf{R}_i(t) + \mathbf{R}_i(t - \Delta t)}{(\Delta t)^2}, \quad (2.140)$$

onde $\mathbf{R}_i(t)$ corresponde às posições atômicas atuais, os termos $\mathbf{R}_i(t - \Delta t)$ e $\mathbf{R}_i(t + \Delta t)$ representam as posições anteriores e posteriores, respectivamente. Pode-se reescrever as equações de movimento como equações amortecidas, logo

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) = \frac{1}{1 + a} \left(2\mathbf{R}_i(t) - (1 - a)\mathbf{R}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(\Delta t)^2}{M_i} \right), \quad (2.141)$$

em que $a = \alpha\Delta t/2$ e o intervalo de tempo Δt é selecionado conforme a precisão desejada. Uma característica crucial do algoritmo de Verlet é que os erros não se acumulam. Embora as equações sejam apenas aproximadas para qualquer Δt finito, a conservação de energia é mantida, tornando as simulações estáveis para simulações de MD prolongadas.

A etapa computacional mais intensiva na simulação de MD é o cálculo da força que atua sobre cada partícula. No contexto das forças interatômicas entre pares, no cenário mais simples, o tempo necessário para calcular essas forças, ao empregarmos uma forma funcional básica de potencial interatômico, aumenta proporcionalmente a N^2 . Em aplicações de MD em sistemas reais, são empregados algoritmos mais sofisticados que demandam mais tempo computacional para o cálculo analítico das forças. Esses algoritmos incluem termos de muitos corpos e alguns parâmetros que precisam ser ajustados com base em dados experimentais. Embora esses algoritmos sejam altamente precisos, são específicos,

ou seja, adaptados para determinados números de coordenação, pressões, temperaturas e outras condições que podem variar durante a simulação. Assim, um algoritmo livre de parâmetros para cálculos de força é preferível. Uma abordagem para alcançar esse objetivo envolve a utilização da técnica Dinâmica Molecular *Ab Initio* (tradução livre do inglês *Ab Initio Molecular Dynamics* – AIMD), que emprega as forças atômicas calculadas dentro da metodologia de primeiros princípios. Essa técnica não depende de parâmetros relacionados às condições externas ou às propriedades do material. Essa variante de Dinâmica Molecular requer a minimização completa do funcional da densidade autoconsistente em cada etapa, permitindo o acesso aos valores de energia e suas derivadas em cada ponto, que se torna possível após análise e tratamento quântico do problema.

Para o conhecimento das forças que atuam sobre os átomos, aplica-se o teorema de Hellmann-Feynman. O termo que representa a força sobre o átomo α é definido como o negativo explícito na derivada parcial da energia total em relação às posições nucleares, equação (2.142)

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{\partial E_T}{\partial \mathbf{R}_\alpha}, \quad (2.142)$$

onde o termo E_T provém dos cálculos de estrutura eletrônica baseados na DFT e no método PAW (em nosso caso). Esse termo denota a energia total do sistema,

$$E_T = \frac{\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle}. \quad (2.143)$$

Assumindo $\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 1$ e substituindo a equação (2.143) em (2.142), obtém-se

$$\mathbf{F}_\alpha = -\left\langle \Psi_i \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right| \Psi_i \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \Psi_i}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \left| \hat{H} \right| \Psi_i \right\rangle - \left\langle \Psi_i \left| \hat{H} \right| \frac{\partial \Psi_i}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right\rangle, \quad (2.144)$$

logo, $|\Psi_i\rangle$ pode ser mantido no estado fundamental e calcular as derivadas parciais para a energia total em relação às posições nucleares, apenas.

Os cálculos de primeiros princípios podem resultar em valores imprecisos da densidade eletrônica devido ao uso de funções de base incompletas ou à dependência das funções de base em relação à posição atômica. Como resposta a essas limitações, correções precisam ser aplicadas à força de Hellmann-Feynman, sendo essa correção inicialmente proposta por Pulay (1969). No contexto da abordagem corretiva proposta por Pulay, calcular a força sobre os átomos requer uma investigação analítica da variação de primeira ordem da expressão da energia total quando a posição atômica é deslocada por uma pequena quantidade $\delta \mathbf{R}_\alpha$. Logo, a força atômica é escrita como:

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{\delta E_T}{\delta \mathbf{R}_\alpha} = \left[-Z_\alpha \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\beta (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta)}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|^3} + Z_\alpha \int \frac{\rho(\mathbf{r})(\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r})}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|^3} d\mathbf{r} \right] + \left. -\frac{1}{\delta \mathbf{R}_\alpha} \left(\sum_i \delta \varepsilon_i - \int \rho(\mathbf{r}) \delta V_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \right], \quad (2.145)$$

em que ε_i são os autovalores de KS e V_{eff}^{KS} é o potencial efetivo de KS. Os termos entre o conjunto de colchetes na equação (2.145) são a força de Hellman-Feynman, ou seja, a força atuante sobre o átomo α , descrita pela força eletrostática exercida sobre os núcleos devido a todas as outras cargas no sistema. Enquanto o último termo, externo ao conjunto de colchetes, corresponde à correção da força de Hellmann-Feynman, que apresenta dependência do método de solução das equações de KS (SINGH; NORDSTROM, 2006).

O conhecimento das forças possibilita a determinação da estrutura de energia mínima, ou seja, a avaliação da configuração que corresponde ao estado fundamental do sistema. Dessa forma, no contexto da AIMD, as forças são determinadas diretamente da solução do problema da Mecânica Quântica para os elétrons, enquanto os núcleos são abordados de maneira clássica. A AIMD é composta por dois métodos fundamentais para a implementação: (i) o movimento dos núcleos e soluções autoconsistentes das equações de KS para os elétrons; (ii) consiste na MD de Car e Parrinello (1985), na qual as dinâmicas dos núcleos e o problema quântico dos elétrons são resolvidos em um único algoritmo. O comportamento eletrônico não é caracterizado por uma equação de Schrödinger dependente do tempo, mas efetivamente por uma equação de movimento fictícia que assegura que os elétrons permaneçam no estado fundamental.

3 RESULTADOS

3.1 Sistemas Estudados e Detalhes Computacionais

Emprega-se a DFT em diversos códigos computacionais para estudo de diferentes sistemas, como no estudo e análise de sistemas nanométricos. Devido aos seus excelentes resultados, utilizamos no presente trabalho o *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) (KRESSE; HAFNER, 1993), um código computacional que implementa o PAW para resolver as equações de KS, além do funcional de troca e correlação PBE e das correções de van der Waals D3, isto é, DFT–PBE+D3. Portanto, para realizar os cálculos e obter as propriedades dos sistemas estudados, foi utilizado o código computacional VASP implementado em *cluster* de computadores disponibilizado pelo Grupo Teórico-Computacional de Matéria Condensada (GTCMC) do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pelotas.

O principal foco do nosso estudo consiste na interação da molécula com os diferentes substratos de grafeno (GRPR, GRMV, GRDP) e superfície Au(111) (S1A). Em um primeiro momento, este estudo foi balizado na confecção dos sistemas isolados, onde a molécula baicaleína e os substratos de grafeno foram analisados e investigados. A etapa inicial do trabalho consistiu no estudo dos diferentes sistemas, isto é, simulação da molécula baicaleína via aproximação de supercélula através de uma caixa cúbica com lado de 17 Å e os suportes baseados no grafeno, simulados com periodicidade no plano xy com tamanho de 6×6 células unitárias (totalizando 72 átomos de carbono) e espaçamento entre imagens periódicas de 17 Å na direção z .

A confecção dos suportes visa abranger área de superfície suficiente para acomodar BCL na estrutura bidimensional, de modo que não ocorram interações em qualquer direção com suas imagens periodicamente replicadas. A célula unitária do grafeno obtida neste trabalho, está em completo acordo aos trabalhos teóricos disponíveis na literatura científica (MALARD et al., 2009; ELIAS et al., 2009; SOUSA et al., 2022), definida a partir de um par de átomos de carbono, com os seguintes parâmetros de rede $a = b = 2,46705 \text{ \AA}$ e $c = 17,0000 \text{ \AA}$. Após a confecção e otimização da célula unitária do grafeno, a supramencionada célula unitária foi replicada para a criação da supercélula de estudo (6×6).

As confecções estruturais de BCL e das estruturas bidimensionais, seguido dos testes de convergência, foram realizados com o intuito de obter os parâmetros apropriados e adequados para o desenvolvimento do trabalho e, conseqüentemente, atingir os objetivos previstos. Nas próximas seções serão apresentados os testes de convergência e os suportes baseados no grafeno e BCL, isolados e em interação.

3.2 Testes de Convergência

Para determinar os parâmetros apropriados a serem utilizados nos cálculos dos sistemas estudados, foram realizados testes de convergência e, por conseguinte, foram comparadas as propriedades físicas desses sistemas. A Tabela 1 exibe as informações estruturais da célula unitária do grafeno adotados no trabalho e da literatura científica (MALARD et al., 2009; ELIAS et al., 2009; SOUSA et al., 2022), composto por dois átomos de carbono, onde destaca-se os parâmetros de rede, quantidade de átomos, ângulos, volume, comprimento médio de ligação C–C e energia de ligação.

Tabela 1 – Informações estruturais da célula unitária do grafeno: parâmetros de rede (a, b, c), quantidade de átomos (C_n), ângulos (α, β, γ), volume (V), comprimento médio de ligação C–C (d_{c-c}) e energia de ligação (E_b).

Célula unitária do grafeno (adotado no trabalho)							
C_n	$a = b$ (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	γ (°)	V (Å ³)	d_{c-c} (Å)	E_b (eV)
2	2,4671	16,9971	90	120	89,590	1,424	-7,844
Célula unitária do grafeno (SOUSA et al., 2022)							
C_n	$a = b$ (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	γ (°)	V (Å ³)	d_{c-c} (Å)	E_b (eV)
2	2,4671	17,0000	90	120	89,167	1,420	-7,878

A energia de ligação é obtida através da equação (3.1)

$$E_b = \frac{E_{tot}^{EB} - n E_{tot}^{átomo livre}}{n}, \quad (3.1)$$

onde E_{tot}^{EB} é a energia total da estrutura bidimensional, $E_{tot}^{átomo livre}$ corresponde a energia total do átomo livre e n descreve o número de átomos constituintes do sistema. Deste modo, é verificável que os dados apresentados na Tabela 1 são coerentes, quando comparados com estudos disponíveis na literatura científica que alude e aborda o grafeno.

Os testes de convergência foram implementados nas configurações de substrato GRPR e GRMV. As propriedades obtidas via testes de convergência para substratos de grafeno foram: energia relativa total, denotada por

$$\Delta E_{tot}^{p,m} = E_{tot}^A - E_{tot}^B, \quad (3.2)$$

onde o termo E_{tot}^A corresponde a energia total do sistema de interesse e E_{tot}^B corresponde a energia total do sistema mais estável dentre o conjunto de configurações; comprimento médio de ligação C–C ($d_{c-c}^{p,m}$); número de coordenação efetivo ($ECN^{p,m}$) e momento magnético total ($m_T^{p,m}$), onde os superescritos p e m significam GRPR e GRMV, respectivamente. Os critérios de convergência adotados para as diferentes estruturas bidimensionais permitiram

obter parâmetros consonantes e apropriados, sendo eles: grade de pontos \mathbf{k} , convergência em energia, convergência na força atômica, e energia de corte para base de ondas planas.

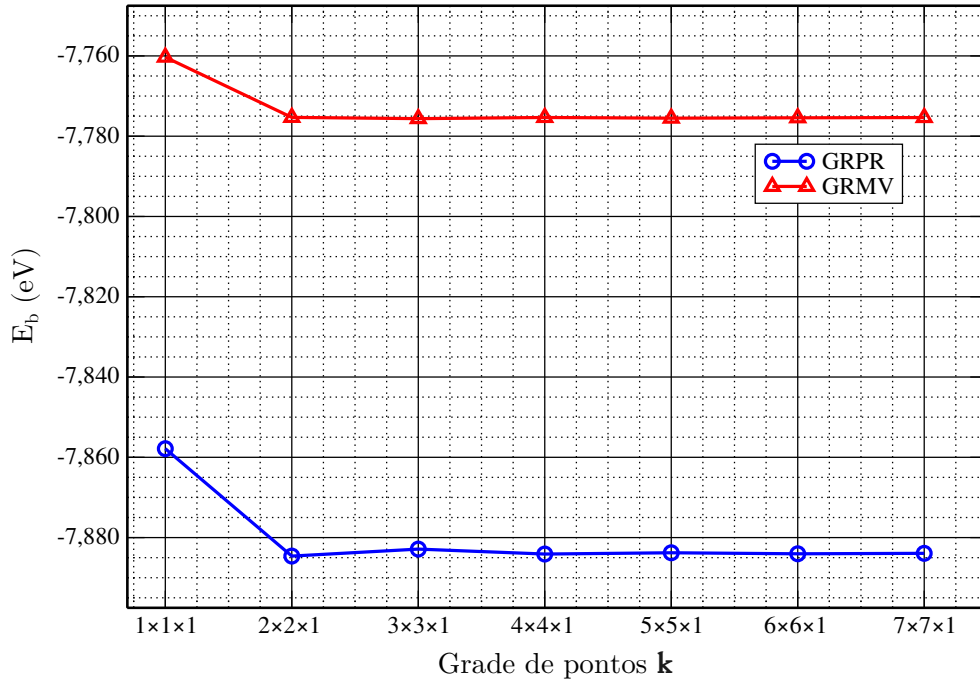
Grade de pontos \mathbf{k} : essa descrição especifica a grade de pontos que será utilizada para a amostragem da Zona Brillouin, assim, foi realizado teste de convergência. A convergência da grade de pontos \mathbf{k} é fundamental para os cálculos relacionados à descrição do sistema no espaço recíproco. A Tabela 2 apresenta as propriedades obtidas para as diferentes grades de pontos \mathbf{k} .

Tabela 2 – Teste de convergência das estruturas GRPR e GRMV com referência a grade de pontos \mathbf{k} .

grade de pontos \mathbf{k}	ΔE_{tot}^p (eV)	ΔE_{tot}^m (eV)	d_{c-c}^p (Å)	d_{c-c}^m (Å)	ECN ^p	ECN ^m	m_T^p (μ_B)	m_T^m (μ_B)
$1 \times 1 \times 1$	1,877	1,068	1,421	1,422	3,000	2,952	0,000	4,000
$2 \times 2 \times 1$	0,049	0,003	1,4211	1,422	3,000	2,953	0,000	2,000
$3 \times 3 \times 1$	0,076	0,019	1,421	1,423	3,000	2,952	0,444	1,556
$4 \times 4 \times 1$	0,013	0,001	1,421	1,423	3,000	2,952	0,000	1,410
$5 \times 5 \times 1$	0,010	0,011	1,421	1,423	3,000	2,952	0,000	1,360
$6 \times 6 \times 1$	0,008	0,004	1,421	1,423	3,000	2,952	0,000	1,333
$7 \times 7 \times 1$	0,000	0,000	1,421	1,423	3,000	2,952	0,000	1,434

Ao determinar a energia de ligação das estruturas bidimensionais via equação (3.1), verificou-se a tendência da energia de ligação em função da grade de pontos \mathbf{k} das estruturas GRPR e GRMV, conforme Figura 9. A partir da grade de pontos $4 \times 4 \times 1$, o comportamento da energia de ligação que corresponde às estruturas bidimensionais estudadas mantiveram-se constantes, ou seja, a partir da grade de pontos $4 \times 4 \times 1$ atinge-se a convergência nas propriedades.

Figura 9 – Energia de ligação das estruturas GRPR e GRMV em função da grade de pontos \mathbf{k} .



Fonte: próprio autor.

Convergência em energia: realizou-se teste da condição de interrupção do *loop* autoconsistente em relação à otimização eletrônica, ou seja, a interrupção do relaxamento dos graus de liberdade eletrônicos se a variação da energia total entre dois passos do *loop* de autoconsistência forem menores que o valor de EDIFF (*Energy Difference*). A Tabela 3 apresenta as propriedades obtidas através dos testes de convergência para a descrição EDIFF, onde, dentre os parâmetros definidos ($10^{-1} eV$ até $10^{-8} eV$), a melhor precisão foi alcançada a partir de $10^{-6} eV$.

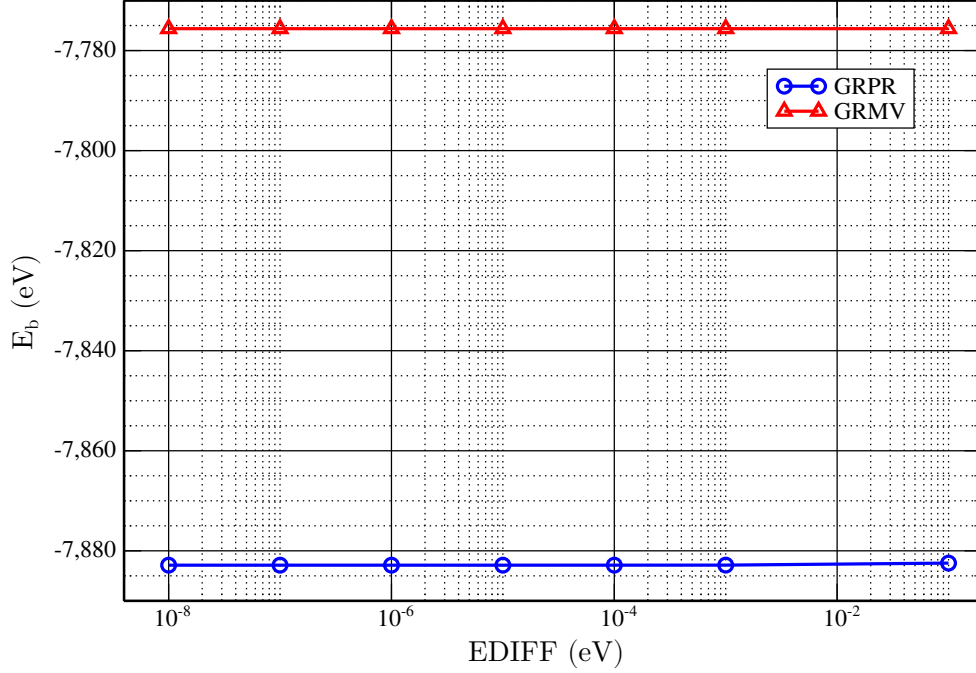
Tabela 3 – Teste de convergência das estruturas GRPR e GRMV com referência ao EDIFF.

EDIFF (eV)	ΔE_{tot}^p (eV)	ΔE_{tot}^m (eV)	d_{c-c}^p (Å)	d_{c-c}^m (Å)	ECN ^p	ECN ^m	m_T^p (μ_B)	m_T^m (μ_B)
10^{-1}	0,030	0,000	1,421	1,423	3,000	2,952	0,457	1,555
10^{-3}	0,001	0,000	1,421	1,423	3,000	2,952	0,439	1,556
10^{-4}	0,000	0,000	1,421	1,423	3,000	2,952	0,443	1,556
10^{-5}	0,000	0,000	1,421	1,423	3,000	2,952	0,443	1,556
10^{-6}	0,000	0,000	1,421	1,423	3,000	2,952	0,444	1,556
10^{-7}	0,000	0,000	1,421	1,423	3,000	2,952	0,444	1,423
10^{-8}	0,000	0,000	1,421	1,423	3,000	2,952	0,444	1,423

Para os valores adotados para a descrição EDIFF, ocorreram pequenas variações na energia de ligação das estruturas GRPR e GRMV. A partir de $10^{-5} eV$ a energia de

ligação se manteve praticamente constante, onde obteve-se boa precisão, como mostra a Figura 10.

Figura 10 – Energia de ligação das estruturas GRPR e GRMV em função da descrição EDIFF.



Fonte: próprio autor.

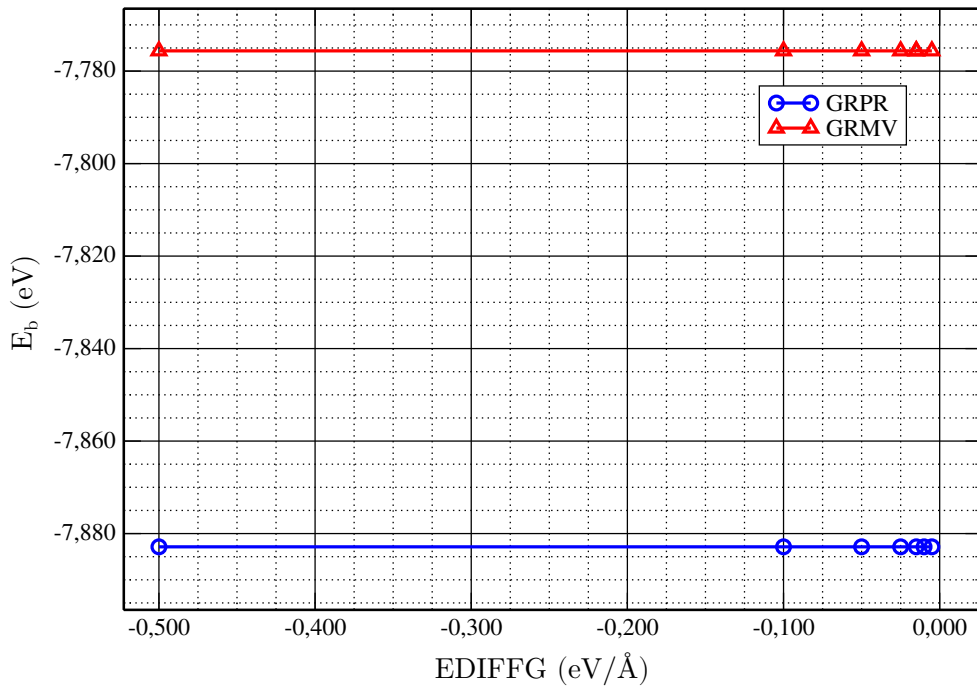
Convergência em força: realizou-se teste de convergência da condição de interrupção de relaxamento iônico. O relaxamento será interrompido se todas as forças forem menores que a descrição EDIFFG (*Energy Difference Gradient*). A Tabela 4 apresenta as propriedades obtidas através do teste de convergência para a descrição EDIFFG, onde os parâmetros definidos para a supracitada descrição foram $-0,500 eV/\text{Å}$ até $-0,005 eV/\text{Å}$. Todavia, o melhor resultado para a convergência em força foi alcançado a partir de $-0,015 eV/\text{Å}$.

Tabela 4 – Teste de convergência das estruturas GRPR e GRMV com referência ao EDIFFG.

EDIFFG ($eV/\text{Å}$)	ΔE_{tot}^p (eV)	ΔE_{tot}^m (eV)	d_{c-c}^p (Å)	d_{c-c}^m (Å)	ECN ^p	ECN ^m	m_T^p (μ_B)	m_T^m (μ_B)
-0,500	0,000	0,000	1,421	1,423	3,000	2,952	0,444	1,556
-0,100	0,000	0,000	1,421	1,423	3,000	2,952	0,444	1,556
-0,050	0,000	0,000	1,421	1,423	3,000	2,952	0,444	1,556
-0,025	0,000	0,000	1,421	1,423	3,000	2,952	0,444	1,556
-0,015	0,000	0,000	1,421	1,423	3,000	2,952	0,444	1,556
-0,010	0,000	0,000	1,421	1,423	3,000	2,952	0,444	1,556
-0,005	0,000	0,000	1,421	1,423	3,000	2,952	0,444	1,556

Para os valores atribuídos à descrição EDIFFG, pode-se verificar que a energia de ligação das estruturas GRPR e GRMV não apresentou variações significativas. A Figura 11 apresenta a energia de ligação em função dos valores atribuídos para a descrição EDIFFG, onde é verificável que a energia de ligação corresponde às estruturas GRPR e GRMV manteve-se contante. Para a estrutura GRPR, a energia de ligação ficou compreendida em $-7,883\text{ eV}$, enquanto a energia de ligação da estrutura GRMV ficou compreendida em $-7,776\text{ eV}$.

Figura 11 – Energia de ligação das estruturas GRPR e GRMV em função da descrição EDIFFG.



Fonte: próprio autor.

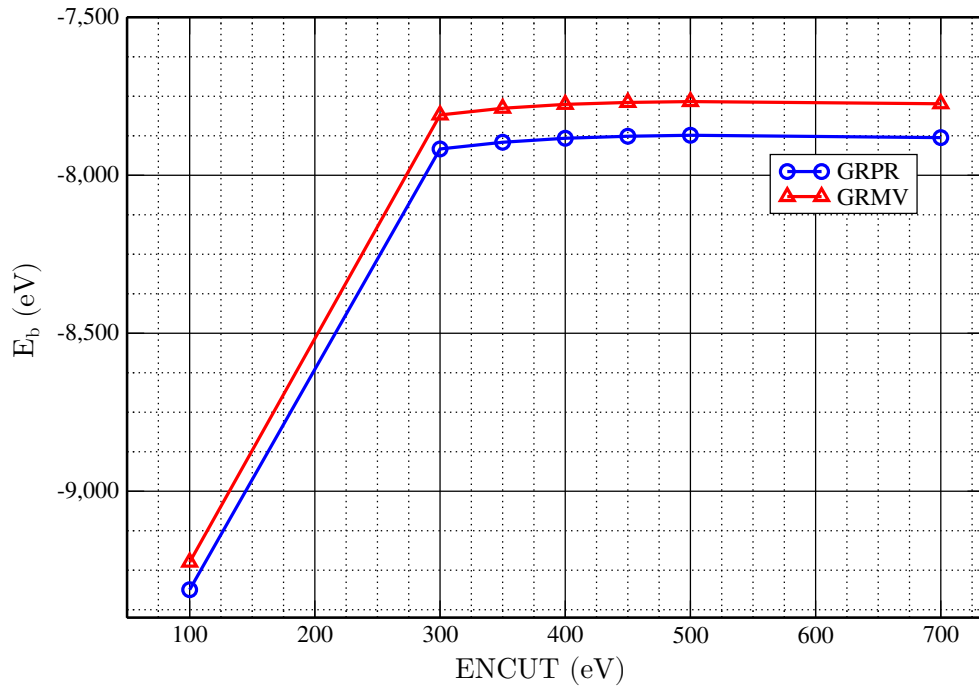
Energia de Corte: para expansão das ondas planas é necessário realizar testes relacionados à energia de corte, de modo que as funções de onda com energia inferior ao ENCUT (*Energy Cutoff*) sejam incluídas com a finalidade de estabelecer um único valor para os sistemas. O teste de convergência relacionado ao ENCUT foi realizado para as estruturas GRPR e GRMV, variando a energia de 100 eV até 700 eV , onde $\text{ENMAX} = 400\text{ eV}$. A Tabela 5 apresenta as propriedades obtidas para a descrição ENCUT.

Tabela 5 – Teste de convergência das estruturas GRPR e GRMV com referência ao ENCUT.

ENCUT (eV)	ΔE_{tot}^p (eV)	ΔE_{tot}^m (eV)	d_{c-c}^p (Å)	d_{c-c}^m (Å)	ECN ^p	ECN ^m	m_T^p (μ_B)	m_T^m (μ_B)
100	103,022	103,498	1,421	1,423	3,000	2,956	0,443	1,556
300	2,585	3,007	1,421	1,423	3,000	2,953	0,444	1,556
350	1,056	1,502	1,421	1,423	3,000	2,953	0,444	1,556
400	0,145	0,628	1,421	1,423	3,000	2,952	0,444	1,556
450	0,013	0,091	1,421	1,423	3,000	2,952	0,444	1,556
500	0,038	0,000	1,421	1,423	3,000	2,952	0,444	1,556
700	0,000	0,000	1,421	1,421	3,000	3,000	0,444	1,556

A Figura 12 apresenta a energia de ligação em função da descrição ENCUT. O teste de convergência para esta descrição foi realizado para valores inferiores e superiores ao valor atribuído ao ENCUT, todavia, a convergência foi atingida a partir de 450 eV para as estruturas GRPR e GRMV.

Figura 12 – Energia de ligação das estruturas GRPR e GRMV em função da descrição ENCUT.



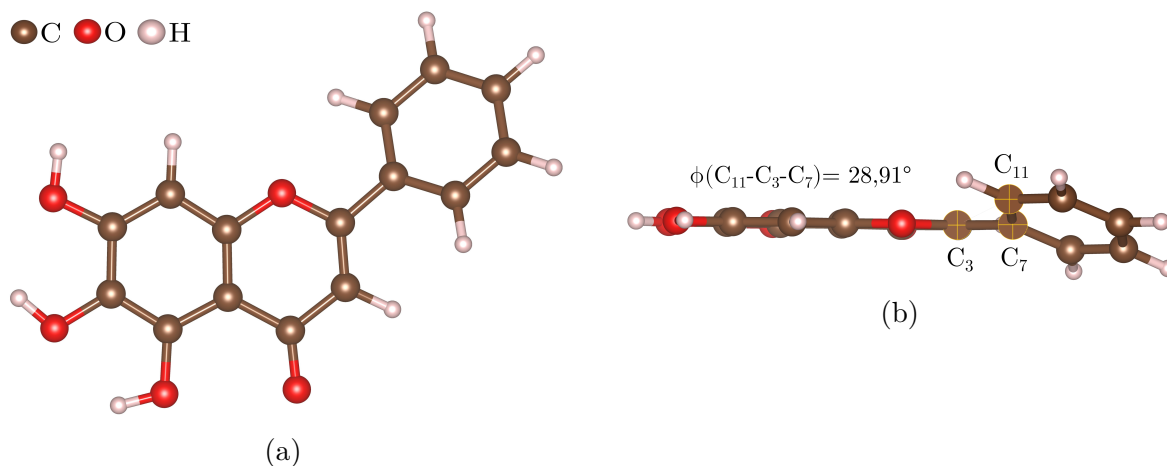
Fonte: próprio autor.

3.3 Suportes baseados no Grafeno e Baicaleína – isolados

As estruturas bidimensionais GRPR, GRMV e GRDP, as quais são utilizadas como suportes na adsorção molecular, e a estrutura da molécula que corresponde à BCL foram estudadas isoladamente. As confecções das estruturas iniciais foram realizadas com o *softwares* de edição molecular Avogadro (HANWELL et al., 2012) e com o VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*) (MOMMA; IZUMI, 2011). A BCL construída a partir da estrutura química e, por conseguinte, otimizada através do pacote computacional VASP.

Na etapa inicial, a confecção da BCL foi realizada através do Avogadro e simulada via aproximação de supercélula através de uma caixa cúbica com lado de 17Å. A Figura 13 exhibe a molécula BCL otimizada.

Figura 13 – Molécula BCL, onde (a) vista superior; (b) vista frontal.



Fonte: próprio autor.

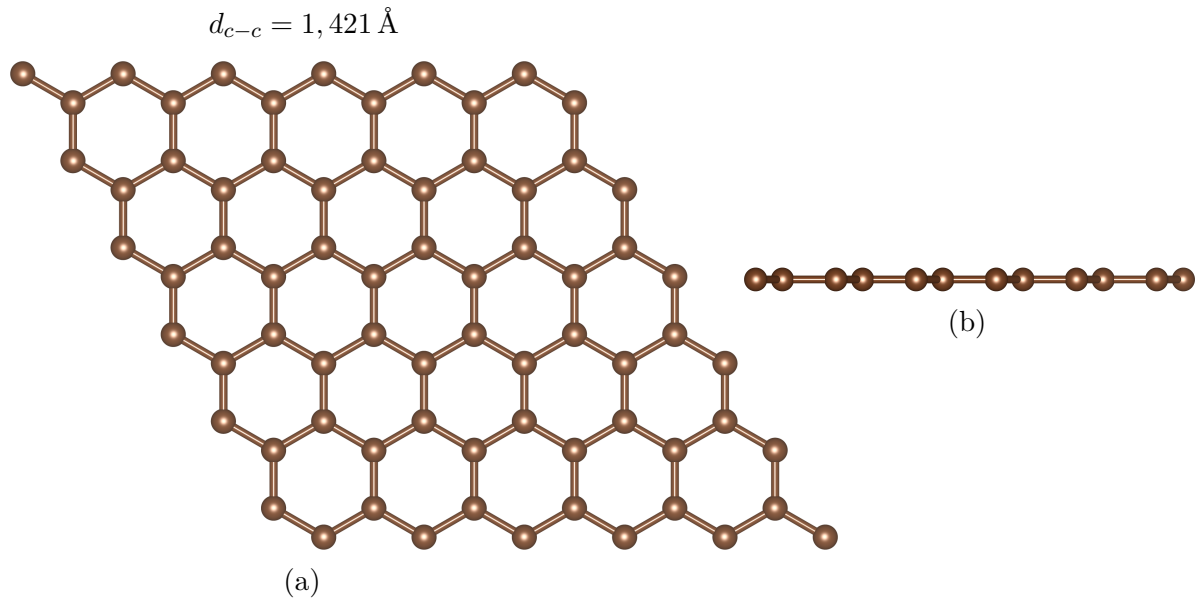
A estrutura da BCL apresenta algumas particularidades geométricas, onde os átomos que antecedem o átomo de carbono C₃ são distribuídos de maneira planar. Todavia, a região da molécula onde localizam-se os átomos de carbono C₃, C₇ e C₁₁, a molécula manifesta uma angulação (ϕ), como mostra a Figura 13. Para a energia de ligação, a molécula apresenta $E_b = -5,457 eV$, determinada através da equação

$$E_b = \frac{E_{tot}^{BCL} - 15(E_{tot}^C) - 10(E_{tot}^H) - 5(E_{tot}^O)}{30}, \quad (3.3)$$

onde o termo E_{tot}^{BCL} corresponde a energia total da molécula baicaleína e $E_{tot}^{C,H,O}$ corresponde a energia total do átomo livre (Carbono, Hidrogênio, Oxigênio) denotado no sobrescrito. A energia de ligação, que fornece informações sobre a estabilidade dos sistemas, é representada por valores negativos, indicando que é favorável à formação dos sistemas em oposição aos seus constituintes isolados.

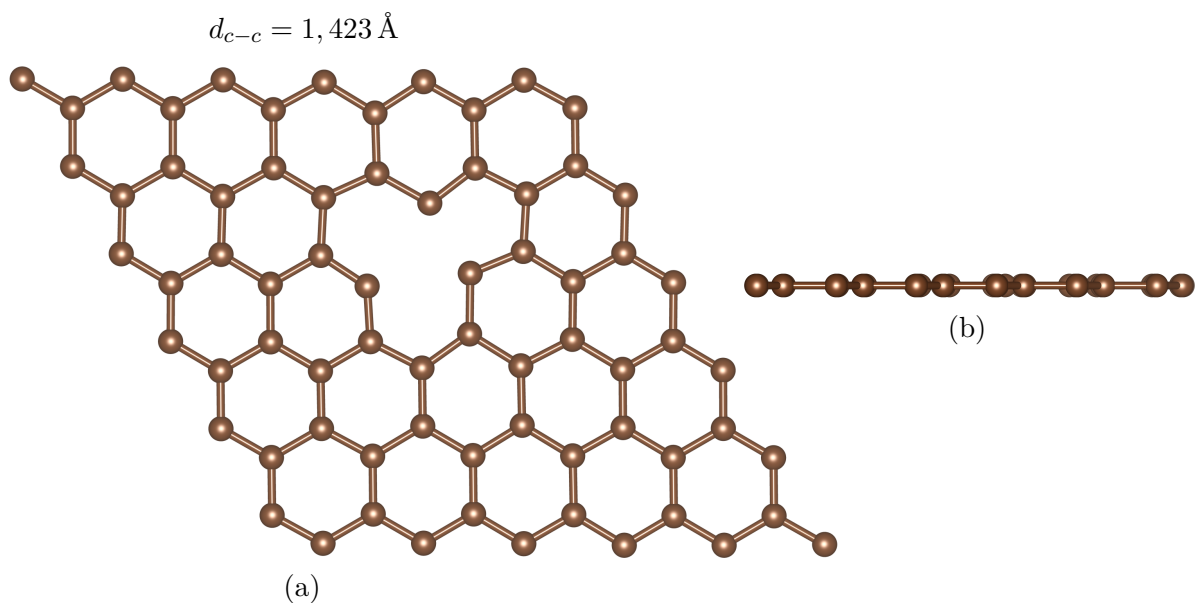
Em relação às estruturas do grafeno, a célula unitária foi construída com dois átomos, ampliada para uma supercélula com proporção $6 \times 6 \times 1$ e otimizada através do pacote computacional VASP. As Figuras 14, 15 e 16 apresentam as estruturas GRPR, GRMV e GRDP otimizadas, respectivamente.

Figura 14 – Estrutura bidimensional GRPR com tamanho 6×6 , onde (a) vista superior; (b) vista frontal.



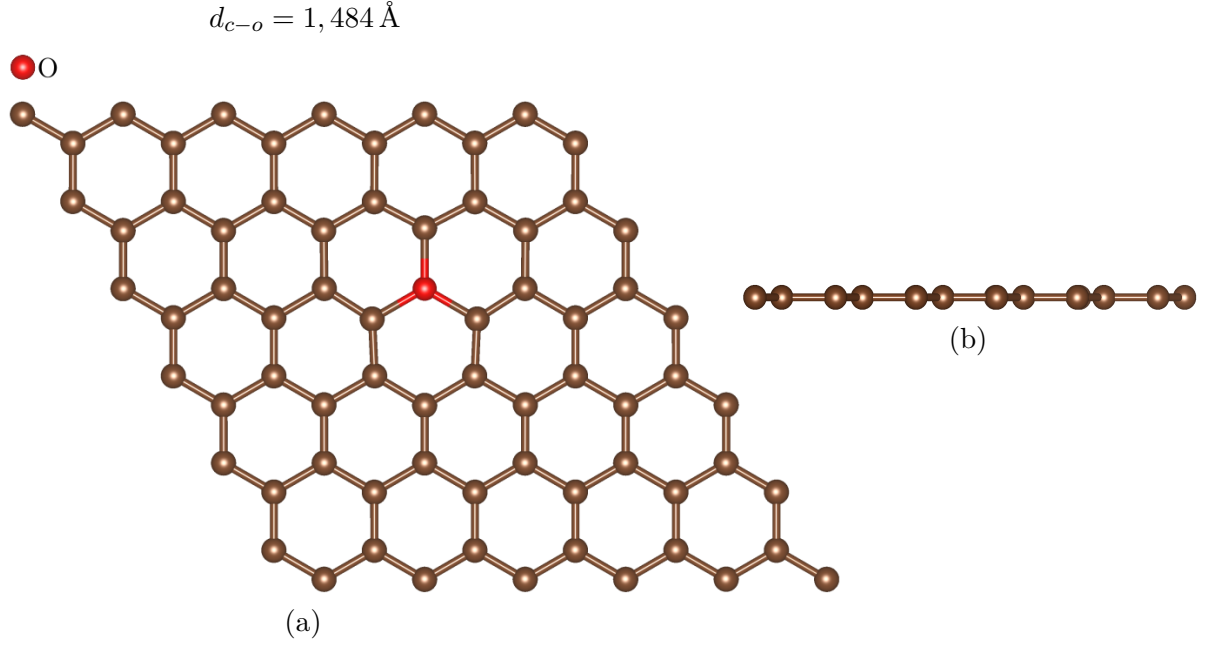
Fonte: próprio autor.

Figura 15 – Estrutura bidimensional GRMV com tamanho 6×6 , onde (a) vista superior; (b) vista frontal.



Fonte: próprio autor.

Figura 16 – Estrutura bidimensional GRDP com tamanho 6×6 , onde (a) vista superior; (b) vista frontal.



Fonte: próprio autor.

A partir do tratamento e análise das estruturas bidimensionais de maneira isolada, foi possível determinar os comprimentos médios de ligação d_{c-c} e d_{c-o} . Em relação à energia de formação de vacância, a estrutura GRMV apresentou $E_{vac} = 7,706 \text{ eV}$, obtida via equação (3.4)

$$E_{vac} = E_{tot}^{GRMV} - \frac{(n-1)}{n} E_{tot}^{GRPR}, \quad (3.4)$$

onde E_{tot}^{GRMV} refere-se à energia total da estrutura bidimensional GRMV, E_{tot}^{GRPR} corresponde à energia total da estrutura bidimensional GRPR e n representa o número de átomos constituintes na estrutura GRPR. Nesse caso, em síntese, a energia de formação de vacância é a energia necessária para o átomo de C desocupar o sítio na rede bidimensional perfeita.

A confecção da estrutura GRDP foi baseada na estrutura GRMV, onde a inserção do átomo de O no sítio desocupado na região da vacância ocupou a posição do átomo de C. Assim, no tocante à energia de dopagem, a estrutura GRDP apresentou $E_{dop} = -7,819 \text{ eV}$, determinada através da equação (3.5)

$$E_{dop} = E_{tot}^{GRDP} - E_{tot}^{GRMV} - E_{tot}^{O \text{ átomo livre}}, \quad (3.5)$$

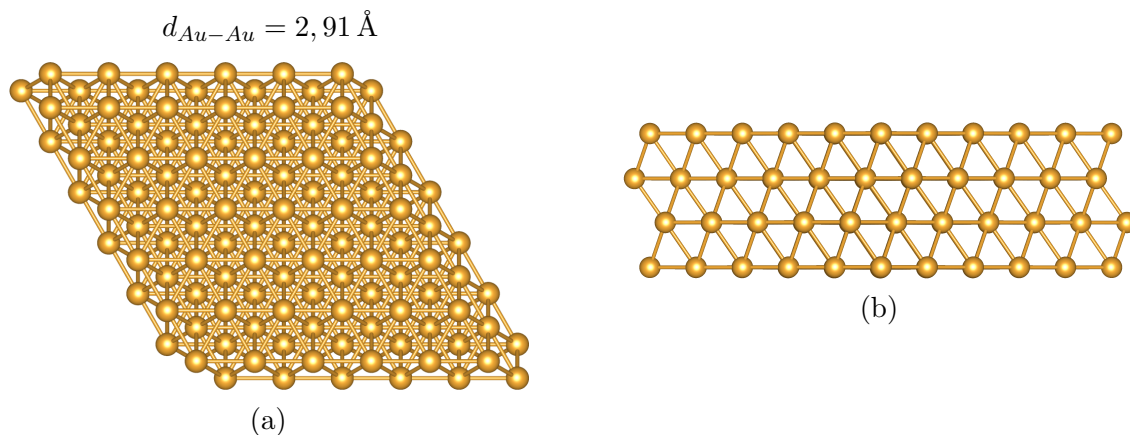
onde E_{dop} é escrito como a contribuição da energia total das estruturas GRDP, GRMV e a energia total do átomo de O livre. A energia de dopagem neste contexto refere-se à quantidade de energia liberada quando o dopante é adsorvido na superfície, sugerindo forte interação entre o dopante e a superfície, favorecendo o processo de adsorção.

No conjunto de estruturas bidimensionais analisadas, o GRPR apresentou a maior magnitude entre os suportes baseados em carbono para a energia de ligação por átomo, $E_b = -7,877 eV$, o que está em consonância com sua alta estabilidade. Por outro lado, a estrutura bidimensional GRMV apresentou a menor magnitude para a energia de ligação por átomo, $E_b = -7,769 eV$, isto é, menor estabilidade devido à maior reatividade causada pela remoção de um átomo de carbono, deixando três ligações pendentes na estrutura. Em relação à estrutura bidimensional GRDP, a energia de ligação por átomo é dada por $E_b = -7,770 eV$, um valor de magnitude semelhante à estrutura GRMV e menor magnitude quando comparado ao GRPR, tornando-os estruturas mais reativas.

Os resultados obtidos para a energia de ligação e energia de formação de vacância das estruturas GRPR e GRMV são consistentes com os resultados do estudo de Sousa et al. (2022), disponíveis na literatura científica, demonstrando uma excelente concordância com $E_b = -7,878 eV$ e $E_b = -7,769 eV$, respectivamente. A análise da estrutura GRMV mostrou que a remoção do átomo de carbono ocasionou alterações nas propriedades estruturais e geométricas na circunvizinhança do átomo removido. Tais particularidades serão apresentadas na Seção 3.4.

Por último, a superfície S1A, Figura 17, foi construída e otimizada cortando o *bulk* de Au da FCC (*Face-Centered Cubic*) na direção [111], em que $E_b = -3,379 eV$ por átomo. Para efetuar comparações com os substratos de grafeno, a superfície S1A foi fundamentada em um modelo de *slab* de Au com 3×3 células unitárias de superfície. O espaçamento entre as camadas atômicas revela um relaxamento para o interior, apresentando contrações de $2,375 \text{ \AA}$ e $2,426 \text{ \AA}$ para as camadas internas (entre a segunda e a terceira) e externas (entre a primeira e a segunda), respectivamente, em comparação com o espaçamento entre as camadas. Os resultados obtidos para S1A, assim como os dados da função de trabalho e da energia de superfície, estão consistentes com os registros de Guan et al. (2009) e Tran et al. (2016), disponíveis na literatura científica.

Figura 17 – Superfície S1A com quatro camadas de Au(111), onde (a) vista superior; (b) vista frontal.

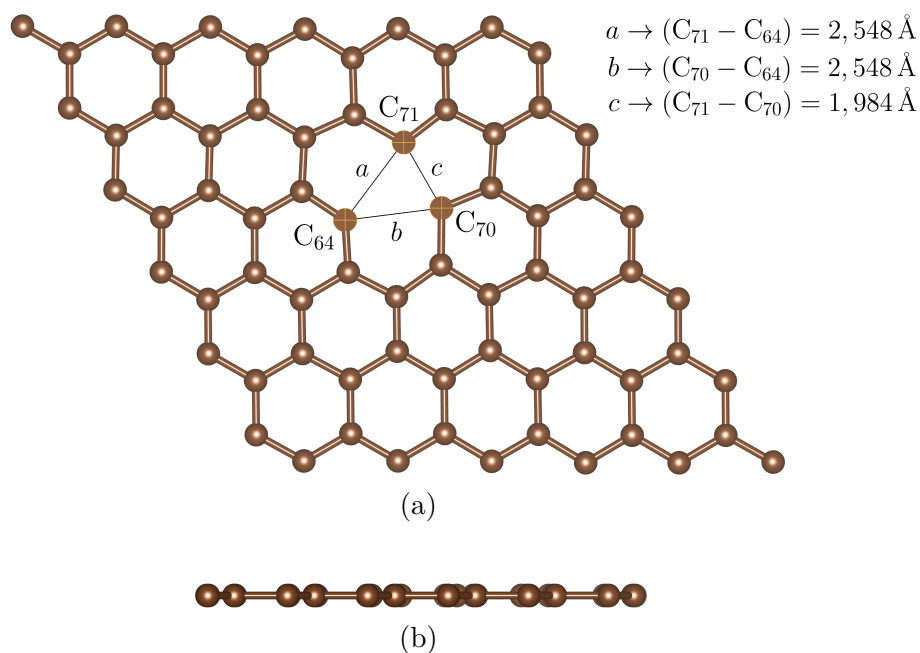


Fonte: próprio autor.

3.4 Grafeno com monovacância não simétrica

A desocupação do sítio ocasionada pela remoção do átomo C_{36} seguido da ação de otimização estrutural, implicou na formação de vacância não simétrica, isto é, os pares carbônicos apresentaram distâncias C-C diferentes, Figura 18.

Figura 18 – Estrutura bidimensional GRMV não simétrica com tamanho 6×6 , onde (a) vista superior; (b) vista frontal.



Fonte: próprio autor.

NABHAN; NANDA, 2016; NANDA et al., 2012), apresentam análises e investigações que auxiliam e corroboram na confecção de estruturas bidimensionais e aquisição de valores corretos das propriedades estruturais e geométricas. Além da possibilidade de formação de uma configuração com vacância simétrica, os estudos previamente citados apresentam dois formatos de vacância não simétrica na estrutura bidimensional, sendo: (i) estrutura de rede planar com variação do momento magnético entre 1 e $2\mu_B$, (ii) estrutura de rede não planar com momento magnético nulo.

Contudo, ambos formatos de vacância não simétrica apresentam quebra de simetria durante o processo de otimização geométrica. A quebra de simetria origina, inicialmente, um formato não planar, como uma estrutura de equilíbrio metaestável e, por conseguinte, uma estrutura planar com vacância não simétrica, induzindo uma distorção na estrutura bidimensional. A Figura 18 é uma estrutura planar com vacância não simétrica, onde é verificável que os átomos que circundam a região da vacância, isto é, C_{70} e C_{71} se aproximam, enquanto o átomo C_{64} se desloca $0,250 \text{ \AA}$ do anel hexagonal. Dessa forma, o conjunto de átomos (C_{64} , C_{70} , C_{71}) na circunvizinhança da vacância assume a forma geométrica de um triângulo isósceles (PADMANABHAN; NANDA, 2016; NANDA et al., 2012) devido às alterações nas posições atômicas na estrutura em estudo, mostrando consonância com os resultados disponíveis na literatura científica.

Em suma, o efeito de distorção na estrutura GRMV caracteriza-se pela quebra de simetria, onde a aproximação dos átomos C_{70} e C_{71} altera a estrutura bidimensional, de maneira que um dos anéis hexagonais assume a forma geométrica de um pentágono. A formação do pentágono na estrutura bidimensional é responsável em saturar duas ligações nos átomos C_{70} e C_{71} , formando ligação C-C com comprimento $1,984 \text{ \AA}$ e insaturar a ligação pendente no átomo C_{64} , Figura 18.

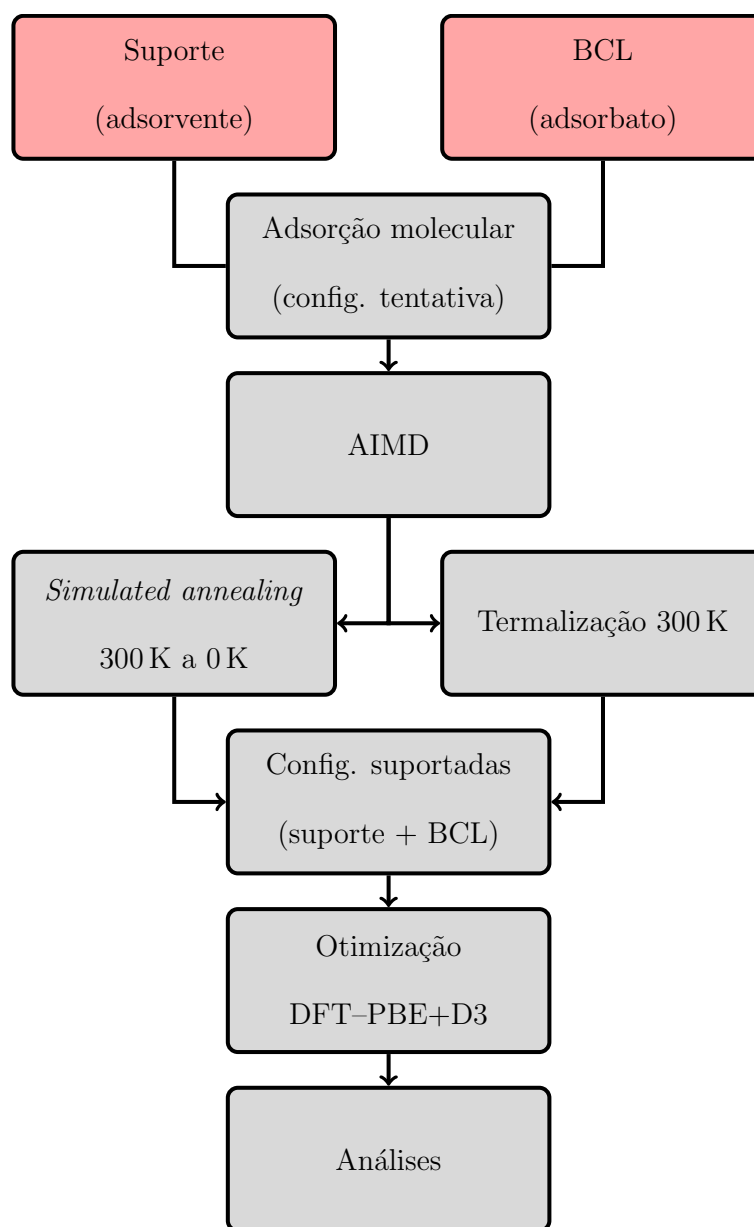
No que se refere ao estudo da estrutura GRMV, também obteve-se resultados relacionados à vacância simétrica, onde: $a = b = c$. No entanto, o momento magnético apresentado pela estrutura bidimensional com vacância simétrica não convergiu para os valores disponíveis na literatura científica, previsto por Padmanabhan e Nanda (2016) e Sousa et al. (2022). Dessa maneira, efetuar análise da vacância não simétrica contribuiu para advir concordância com a literatura em relação ao momento magnético total.

Os resultados obtidos para a energia de ligação, energia de formação de vacância e momento magnético total são próximos aos valores apresentados nos estudos de Padmanabhan e Nanda (2016) e Sousa et al. (2022). Em relação às propriedades geométricas e estruturais, verifica-se que os resultados apresentados são análogos e semelhantes aos resultados apresentados nos estudos de Ma et al. (2004) e El-Barbary et al. (2003). Como os suportes baseados no grafeno e a molécula correspondente à baicaleína foram estudados separadamente, na Seção 3.5 serão apresentados em interação.

3.5 Suportes baseados no Grafeno e Baicaleína – em interação

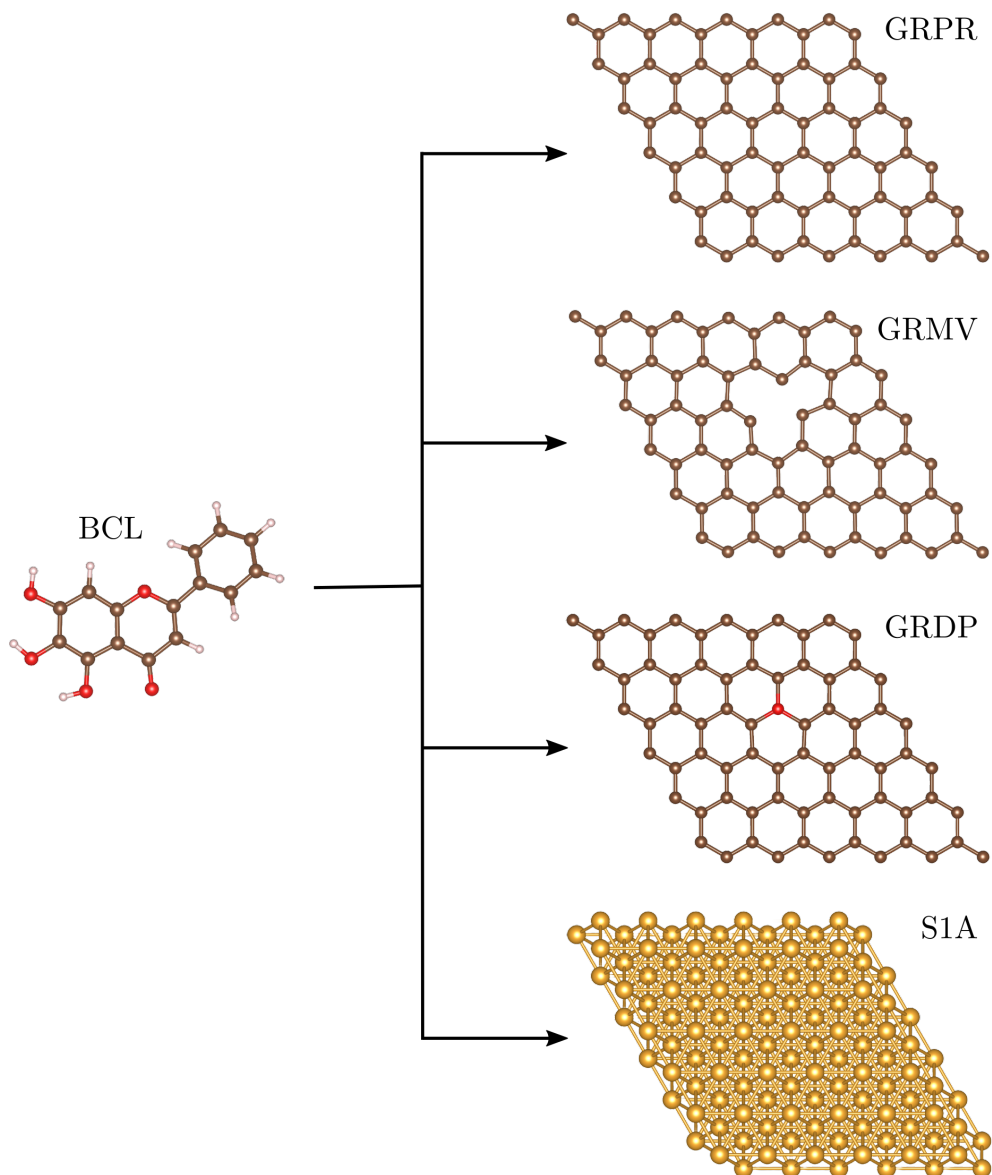
Após o estudo dos sistemas isolados e, conseqüentemente, obtenção das estruturas otimizadas dos substratos GRPR, GRMV, GRDP, S1A e da molécula BCL, estudou-se a adsorção de BCL nos substratos de grafeno e na superfície S1A, com o intuito de investigar o comportamento das estruturas em regime de interação. A Figura 19 elucida a seqüência de passos utilizados para efetuar adsorção molecular e, conseqüentemente, obter a configuração do suporte e suceder com a análise das estruturas otimizadas. Em seguida, destaca-se a representação esquemática de BCL com os possíveis substratos, Figura 20.

Figura 19 – Processo de obtenção dos suportes baseados no grafeno e da molécula BCL para adsorção molecular, otimização estrutural e análises.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20 – Representação esquemática de BCL com os possíveis substratos: GRPR, GRMV, GRDP e S1A.



Fonte: próprio autor.

Como os sistemas adsorbato e adsorventes foram investigados e avaliados de maneira isolada, pode-se investigar a interação de ambos sistemas, logo, conforme a hipótese do trabalho, a molécula BCL ao entrar em contato com o eletrodo à base de carbono ou ouro, pode ser adsorvida na superfície de regiões que se assemelham às estruturas GRPR, GRMV, GRDP e S1A. Embora este trabalho seja de cunho teórico, é válido ressaltar que na abordagem experimental, a molécula ao aproximar-se do eletrodo pode encontrar uma superfície de carbono perfeita (pristino), sem defeitos, ou uma superfície com defeitos pontuais, tais como as monovacâncias (regiões com sítios desocupados por átomos de carbono), uma estrutura com impureza ou, ainda, uma superfície metálica.

Visando simular essas possibilidades, os casos modelados foram grafeno livre de defeitos (GRPR), com defeitos estruturais (GRMV), dopado com oxigênio (GRDP) e superfície de ouro (S1A). Assim, empregou-se a análise computacional para efetuar aquisição de informações aprofundadas da interação entre a molécula BCL e o eletrodo à base de carbono e ouro, isto é, verificar o que ocorre na superfície do eletrodo quando o sinal eletroquímico satura. Através da análise computacional empregada neste trabalho, obteve-se um conjunto de configurações que apresentam maior estabilidade.

Uma vez definidos, otimizados via DFT e caracterizados os sistemas individuais que consistem no adsorbato (BCL) e suporte (GRPR, GRMV, GRDP e S1A), realizaram-se as adsorções moleculares da BCL sobre os substratos. A etapa de adsorção molecular consistiu em construir configurações iniciais, denominadas de tentativa, as quais são usadas, após otimização estrutural, como configurações de partida para simulações de dinâmica molecular *ab-initio* (AIMD), tanto via processo de termalização (TE) quanto via *simulated annealing* (SA) e, a partir disso, prever o comportamento temporal dos átomos e moléculas no sistema. O algoritmo SA é utilizado para encontrar soluções aproximadas para problemas de otimização global, onde o objetivo é determinar a melhor solução possível em um espaço de busca complexo.

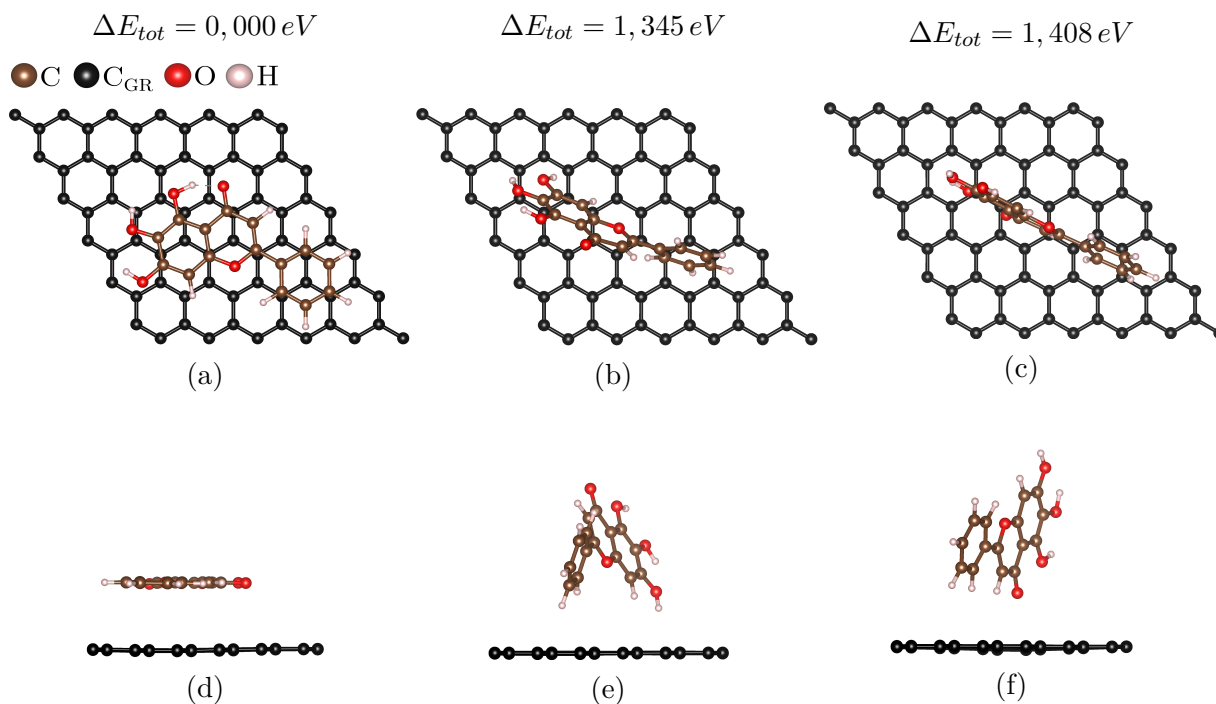
A abordagem AIMD é especialmente útil para estudar sistemas nos quais as interações eletrônicas desempenham um papel fundamental, como nos fenômenos físicos, reações químicas e propriedades de materiais. A AIMD permite uma descrição mais precisa e detalhada do comportamento dinâmico de sistemas moleculares em comparação com métodos baseados em potenciais clássicos. As simulações AIMD iniciam de configurações atômicas com a molécula BCL em orientação arbitrária em relação ao substrato e, então, paralelamente, realizamos um processo de termalização em temperatura de 300 K, e um processo de SA de 300 K até 0 K. Para as simulações AIMD, foi utilizado o algoritmo Nosé, com os processos TE e SA operando por cerca de 20 pico segundos em cada processo, com intervalo de tempo de um femto segundo, para originar diferentes configurações adsorvidas.

Ambos os processos têm o intuito de fornecer energia térmica suficiente para a molécula explorar os sítios de adsorção possíveis e congelar nos mais estáveis (no caso do SA). Além das configurações resultantes dos dois processos de AIMD, *snapshots* foram coletados ao longo do procedimento e todo o conjunto configuracional foi, posteriormente, otimizado estruturalmente via DFT e analisado. Importante ressaltar que configurações complementares foram incluídas para cobrir diferentes orientações moleculares não cobertas pela AIMD.

As Figuras 21, 22 e 23 ilustram três configurações mais estáveis dentre um conjunto de estruturas analisadas, cujas estruturas GRPR, GRMV e GRDP acomodam BCL via adsorção molecular. Como as ligações das estruturas bidimensionais são carbônicas e a molécula de estudo também apresenta ligações carbônicas, no processo físico-químico, isto

é, adsorção molecular, átomos de carbono da molécula BCL sobrepuseram as estruturas bidimensionais, que impossibilitou distinguir as ligações carbônicas de ambas estruturas. Assim, para diferenciá-los, adotou-se uma nomenclatura C_{GR} para representar os átomos de carbono das estruturas bidimensionais.

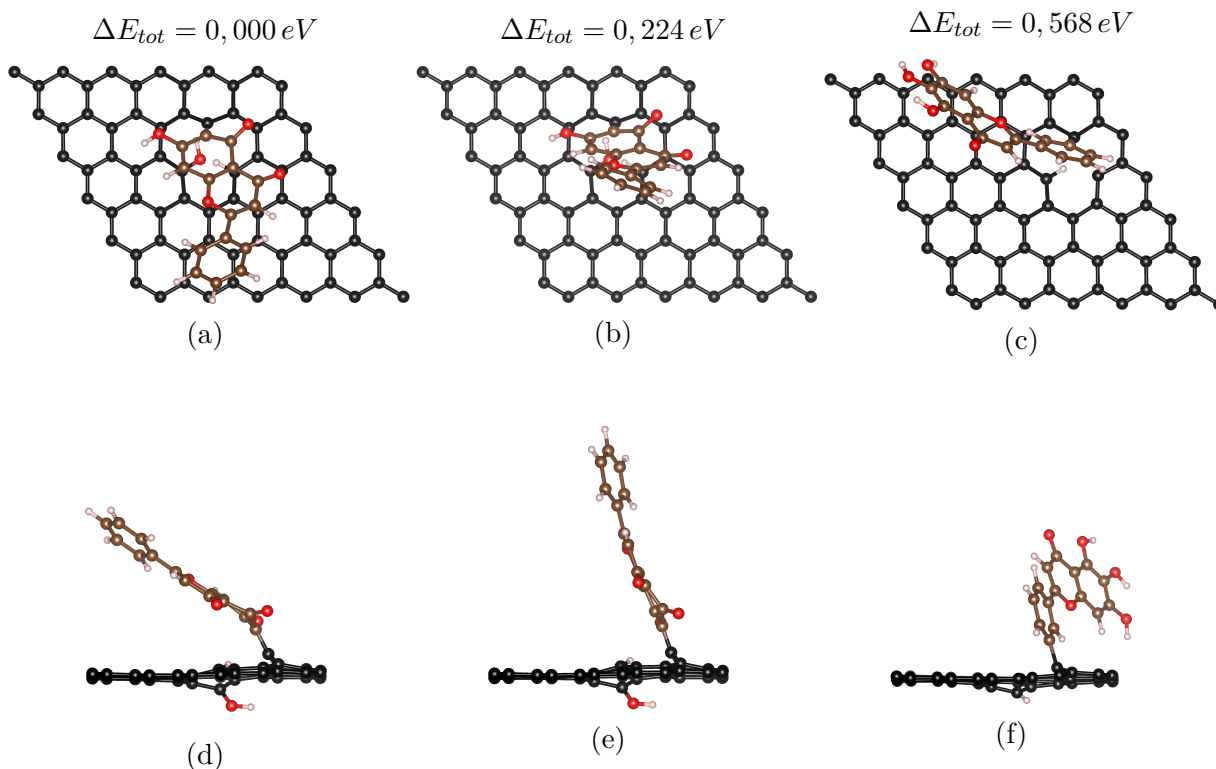
Figura 21 – Configurações mais estáveis da adsorção de BCL na estrutura GRPR, onde (a), (b), (c) vista superior; (d), (e), (f) vista frontal.



Fonte: próprio autor.

Com referência a adsorção molecular na estrutura GRPR, Figura 21, a configuração mais estável ($0,000 \text{ eV}$) é apresentada na Subfigura 21a, onde BCL adsorveu-se paralelamente à estrutura bidimensional GRPR. A segunda e a terceira configuração, Subfiguras 21b e 21c, são configurações menos estáveis em relação à primeira configuração, apresentando estabilidade na ordem de $1,345 \text{ eV}$ e $1,408 \text{ eV}$, respectivamente. Embora exista uma diferença mínima de energia entre a segunda e a terceira configuração, é possível verificar que a interação molecular ocorreu horizontalmente, porém o acoplamento da BCL transcorreu lateralmente inclinado ou perpendicular. Assim, verifica-se que a interação lateral da molécula de estudo com o GRPR, com os átomos de oxigênio posicionados próximos ao GRPR, é ligeiramente mais estável que o lado oposto.

Figura 22 – Configurações mais estáveis da adsorção de BCL na estrutura GRMV, onde (a), (b), (c) vista superior; (d), (e), (f) vista frontal.



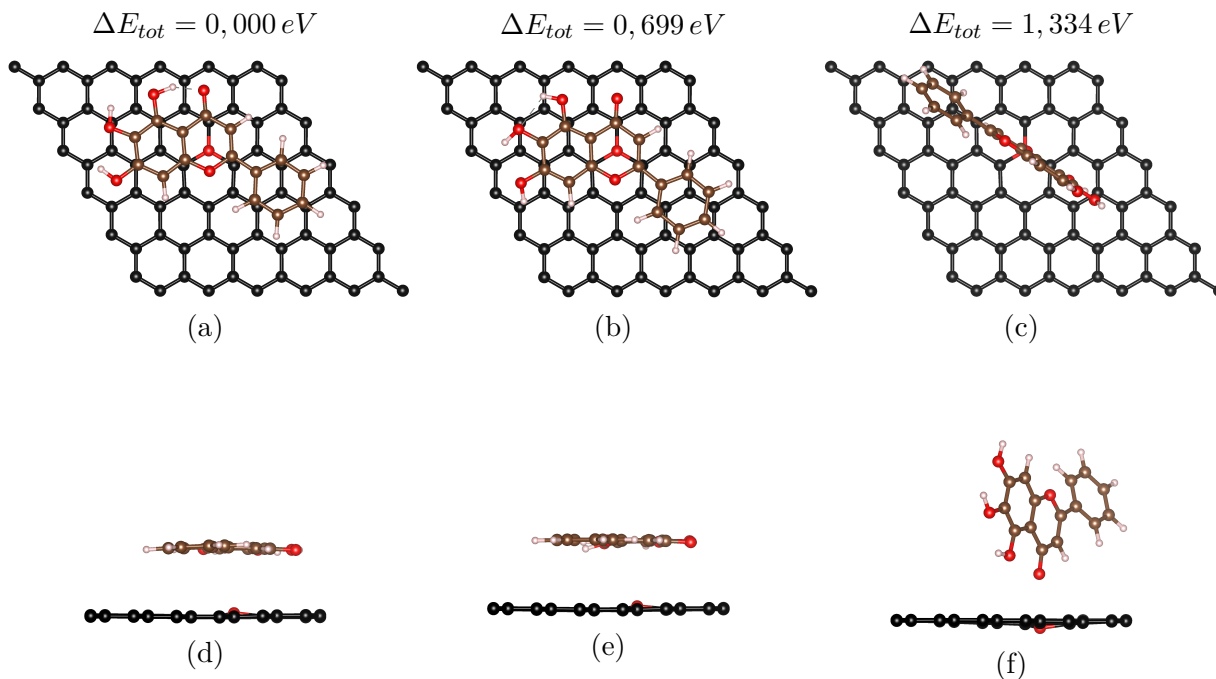
Fonte: próprio autor.

Já para a adsorção molecular na estrutura GRMV, Figura 22, observa-se maior reatividade no sítio da monovacância no substrato GRMV das configurações mais estáveis devido à dissociação da molécula BCL. A configuração de menor energia, Subfigura 22a, interage em inclinação oblíqua com o substrato e é caracterizada pela desintegração parcial da molécula com a ligação hidroxila (OH) e um átomo de hidrogênio (H), que foram incorporados na região da monovacância do substrato. Além disso, pode-se destacar a ocorrência de uma ligação simples C-C entre o restante da molécula e o substrato, resultante de alterações químicas, que propiciou estabilidade no sistema combinado.

A segunda configuração mais estável ($0,224 eV$), Subfigura 22b, também apresentou reatividade no sítio desocupado na região da monovacância no substrato GRMV devido à dissociação da BCL e, conseqüentemente, incorporação da ligação hidroxila e um átomo de hidrogênio na região da monovacância, além da formação de ligação simples C-C entre a molécula BCL e o substrato GRMV. A maior diferença entre a segunda configuração mais estável e a primeira está na inclinação da parte restante da molécula, onde a segunda configuração mais estável é caracterizada por um maior ângulo entre molécula e substrato (se aproximando de uma orientação perpendicular). A terceira configuração ($0,568 eV$), Subfigura 22c, que apresenta menor estabilidade em relação a primeira e segunda configuração é caracterizada pela interação horizontal à superfície GRMV, cuja

região lateral da molécula de estudo adsorveu-se. Na referida configuração também ocorreu dissociação da molécula BCL, entretanto, diferentemente das configurações anteriores, não ocorreu formação de hidroxila.

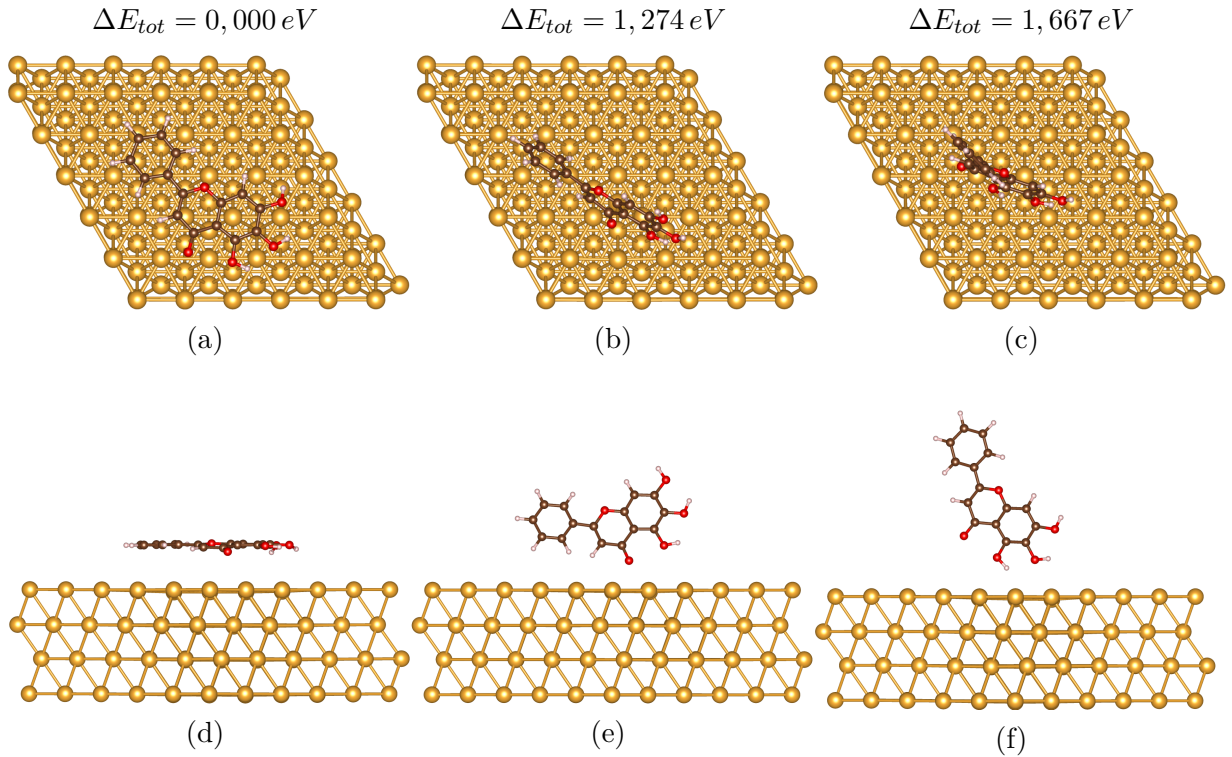
Figura 23 – Configurações mais estáveis da adsorção de BCL na estrutura GRDP, onde (a), (b), (c) vista superior; (d), (e), (f) vista frontal.



Fonte: próprio autor.

Em relação ao suporte GRDP, Figura 23, a configuração mais estável é apresentada na Subfigura 23a, onde BCL adsorveu-se paralelamente à estrutura bidimensional GRDP, combinando a orientação dos hexágonos moleculares e de substrato. A segunda configuração mais estável ($0,669 \text{ eV}$) também foi adsorvida paralelamente à estrutura GRDP. No entanto, nessa configuração, a BCL foi acoplada na estrutura GRDP de modo que o átomo de oxigênio da estrutura bidimensional estivesse posicionado próximo ao centro do anel hexagonal da BCL, Subfigura 23b. Embora a primeira e a segunda configurações apresentem similaridade em relação ao acoplamento da BCL na estrutura bidimensional, na primeira configuração, um dos átomos de oxigênio da BCL se encontra mais próximo do centro dopante na estrutura GRDP. Na terceira configuração, Subfigura 23c, a estabilidade é verificável na ordem de $1,334 \text{ eV}$, onde a BCL foi adsorvida lateralmente inclinada ou perpendicular à estrutura GRDP, interagindo horizontalmente com a superfície.

Figura 24 – Configurações mais estáveis da adsorção de BCL na estrutura S1A, onde (a), (b), (c) vista superior; (d), (e), (f) vista frontal.



Fonte: próprio autor.

Com o intuito de efetuar comparação com os sistemas de adsorção nos diferentes substratos de grafeno, a Figura 24 apresenta a adsorção de BCL na superfície de Au. A configuração com maior estabilidade ($0,000 \text{ eV}$), Subfigura 24a, apresenta semelhança com as configurações mais estáveis dos substratos baseados no grafeno, dispostas nas Subfiguras 21a e 23a, em que as estruturas interagem horizontalmente em paralelo com o substrato. Assim, para este caso e configurações semelhantes, o adsorbato maximiza a área de cobertura do substrato.

A segunda configuração, menos estável em relação à primeira configuração, é caracterizada pela magnitude energética na ordem de $1,274 \text{ eV}$, onde a BCL foi adsorvida perpendicularmente ao substrato, Subfigura 24b. Em outros termos, a orientação do hexágono BCL é perpendicular à orientação do plano S1A. Por fim, a terceira configuração, com menor estabilidade dentre as configurações apresentadas, é marcada pela interação vertical à orientação do plano S1A e magnitude energética na ordem de $1,667 \text{ eV}$, Subfigura 24c. Em ambas as situações, as configurações nas quais a BCL interage com S1A através da região molecular contendo oxigênio demonstram maior estabilidade do que a interação através do lado oposto. As isosuperfícies da função de localização de elétrons (ELF) das configurações com menor contribuição energética envolvendo BCL/*sub* são apresentadas no Apêndice A.

3.5.1 Análise da adsorção molecular

Para aprofundar a compreensão dos aspectos relacionados às configurações de menor contribuição energética dos diferentes substratos ($sub = \text{GRPR, GRMV, GRDP e S1A}$), é necessário prescrever a análise da adsorção molecular. Assim, a energia de adsorção (E_{ad}) foi determinada a partir de dois modos. O primeiro modo considera a definição comum baseada na medição da magnitude da energia de ligação devido à molécula de interesse e as interações dos substratos para as partes relaxadas e isoladas,

$$E_{ad} = E_{tot}^{\text{BCL}/sub} - E_{tot}^{\text{BCL relaxado}} - E_{tot}^{sub \text{ relaxado}}, \quad (3.6)$$

onde os termos $E_{tot}^{\text{BCL}/sub}$, $E_{tot}^{\text{BCL relaxado}}$ e $E_{tot}^{sub \text{ relaxado}}$ denotam as energias totais dos sistemas BCL/ sub , molécula BCL em estado de relaxamento em fase gasosa e substratos em estado de relaxamento. O segundo modo que determina a energia de adsorção baseia-se na equação (3.7) que, alternativamente, é escrita no seguinte formato:

$$E_{ad} = E_{int} + E_{dist}^{\text{BCL}} + E_{dist}^{sub}, \quad (3.7)$$

onde a energia de interação E_{int} , as energias de distorção E_{dist}^{BCL} e E_{dist}^{sub} são escritas no formato das equações (3.8), (3.9) e (3.10)

$$E_{int} = E_{tot}^{\text{BCL}/sub} - E_{tot}^{\text{BCL congelado}} - E_{tot}^{sub \text{ congelado}}, \quad (3.8)$$

$$E_{dist}^{\text{BCL}} = E_{tot}^{\text{BCL congelado}} - E_{tot}^{\text{BCL relaxado}}, \quad (3.9)$$

$$E_{dist}^{sub} = E_{tot}^{sub \text{ congelado}} - E_{tot}^{sub \text{ relaxado}}, \quad (3.10)$$

onde os termos $E_{tot}^{\text{BCL congelado}}$ e $E_{tot}^{sub \text{ congelado}}$ denotam as energias totais calculadas a partir das estruturas congeladas oriundas do sistema BCL/ sub em situação de equilíbrio. Assim, E_{ad} e E_{int} distinguem-se pela energia de relaxamento dos diferentes sistemas, dado que E_{int} mensura a energia de ligação BCL/ sub sem considerar as distorções estruturais no processo de adsorção/interação, enquanto os termos E_{dist}^{BCL} e E_{dist}^{sub} representam as energias de distorção, determinadas como a diferença entre estruturas rígidas e relaxadas. Também foram analisados o desvio relativo para os comprimentos médios para BCL e substrato ($\Delta d_{av}^{\text{BCL}}$ e Δd_{av}^{sub}), carga efetiva de Bader (q^{BCL} e q^{sub}) e momento magnético total (m_T).

A Tabela 6 apresenta a energia relativa total, energia de adsorção, distâncias mínimas de comprimento de ligação entre BCL–substrato e momento magnético total das três configurações mais estáveis da adsorção de BCL nos diferentes substratos, representados nas Figuras 21, 22, 23 e 24.

Tabela 6 – Energia relativa total (ΔE_{tot}), energia de adsorção (E_{ad}), distâncias mínimas de comprimento de ligação entre BCL e substrato ($d_{min}^{BCL-sub}$) e momento magnético total (m_T) das estruturas combinadas mais estáveis.

Sistema	ΔE_{tot} (eV)	E_{ad} (eV)	$d_{min}^{BCL-sub}$ (Å)	m_T (μ_B)
	0,000	-1,941	3,227	0,000
BCL/GRPR	1,345	-0,596	2,393	0,000
	1,408	-0,534	2,855	0,000
	0,000	$\approx -3,037$	1,383	0,000
BCL/GRMV	0,224	$\approx -2,813$	1,394	0,000
	0,568	$\approx -2,469$	1,519	0,000
	0,000	-1,975	3,389	0,000
BCL/GRDP	0,669	-1,276	3,412	0,000
	1,334	-0,642	2,679	0,000
	0,000	-2,294	2,633	0,000
BCL/S1A	1,274	-1,019	2,447	0,000
	1,667	-0,626	2,563	0,000

Na Tabela 6, verifica-se a energia de adsorção, cujos valores obtidos revelam que a ligação existente da BCL aos diferentes substratos é energeticamente favorável (todos os valores são negativos). O maior valor em módulo obtido para a energia de adsorção é apresentado pela combinação BCL/GRMV, na qual BCL é adsorvida obliquamente à estrutura bidimensional GRMV, onde $E_{ad} = -3,033 eV$, Figura 22a. A distância de ligação é uma medida da proximidade entre o adsorvente e adsorbato. Uma distância de ligação pequena entre esses componentes geralmente sugere uma interação forte entre eles, indicando que forças intermoleculares atrativas estão desempenhando uma função significativa na adsorção. No entanto, vale ressaltar que a interpretação específica da importância de uma distância de ligação pequena dependerá do contexto e da natureza do sistema adsorvente-adsorbato analisado.

A Tabela 7 exhibe as propriedades de adsorção relacionadas às configurações de menor energia dentre as estruturas combinadas.

Tabela 7 – Propriedades de adsorção das configurações BCL/GRPR, BCL/GRMV, BCL/GRDP e BCL/S1A: energia de adsorção (E_{ad}), energia de interação (E_{int}), energias de distorção (E_{dist}^{BCL} e E_{dist}^{sub}), distâncias mínimas de comprimento de ligação entre BCL e substratos ($d_{min}^{BCL-sub}$), desvio relativo para os comprimentos médios das ligações (Δd_{av}^{BCL} e Δd_{av}^{sub}) e cargas efetivas de Bader (q^{BCL} e q^{sub}).

Sistema	E_{ad} (eV)	E_{int} (eV)	E_{dist}^{BCL} (eV)	E_{dist}^{sub} (eV)	$d_{min}^{BCL-sub}$ (Å)	$\Delta d_{av}^{BCL(sub)}$ (%)	$q^{BCL(sub)}$ (e)
BCL/GRPR	-1,941	-1,176	-0,771	0,006	3,227	0,522 (0,007)	-0,010 (0,010)
BCL/GRMV	$\approx -3,037$	$\approx -14,658$	$\approx 9,210$	2,410	-	-	-0,626 (0,626)
BCL/GRDP	-1,975	-1,208	-0,767	0,000	3,389	0,522 (0,028)	-0,006 (0,006)
BCL/S1A	-2,294	-2,447	0,167	-0,014	2,633	0,094 (0,065)	-0,079 (0,079)

A energia de interação está relacionada à capacidade de diferentes sistemas influenciarem reciprocamente devido às forças que atuam entre eles. A energia de interação representa a energia potencial associada a essas forças e pode manifestar-se por alterações estruturais, no movimento ou nas propriedades dos sistemas envolvidos. Em relação à energia de interação dos sistemas combinados dispostos na Tabela 7, são negativas, isto é, a interação é favorável e cede energia à medida que ocorre. Também verifica-se na Tabela 7 a energia de distorção, que se refere à energia associada à deformação ou modificação de um sistema em relação ao seu estado original (relaxado). A energia de distorção surge quando a configuração mais estável é perturbada ou tem a sua geometria alterada. Quando positiva, indica que a distorção do sistema resulta em uma diminuição do módulo da energia total (desestabilização) do sistema em relação ao seu estado não deformado. Por outro lado, energia de distorção negativa indica que a distorção do sistema resulta em um aumento do módulo da energia total (estabilização) do sistema em relação ao seu estado não deformado.

Ao verificar os principais comportamentos de interação, pode-se ressaltar que o tipo de ligação atuante na adsorção de BCL nos substratos GRPR, GRDP e S1A são caracterizados pela adsorção física, também denominada fisissorção, com BCL interagindo em orientação paralela (horizontal) em relação aos substratos. Essa categoria de adsorção apresenta uma interação fraca que pode ser atribuída às forças de van der Waals. Devido à interação entre o adsorvente e o adsorbato ser de natureza fraca, pode ocorrer grande mobilidade na superfície adsorvente. A mobilidade na superfície da fisissorção corresponde à capacidade da molécula acoplada na superfície de um material fisissorcionado se mover em resposta às tensões, como a contração da superfície e as interações moleculares.

O sentido físico da energia de adsorção está associado às forças envolvidas na interação entre a molécula e a superfície. Essas forças variam dependendo da natureza da estrutura molecular adsorvida e da superfície em que ocorre a adsorção. Quando a energia de adsorção é alta em módulo, significa que moléculas ou íons são fortemente atraídos para a superfície, portanto, a adsorção é mais favorável. Em contrapartida, baixas energias de adsorção em módulo indicam interações mais fracas, que podem resultar em uma adsorção

menos estável. A decomposição da energia de adsorção em termos de interação e distorção para as configurações suportadas BCL/GRPR, BCL/GRDP e BCL/S1A, explicitadas na Tabela 7, apresentam a contribuição dos termos energia de interação e distorção. Assim, as estruturas originais, isto é, adsorvente e adsorbato, permaneceram quase completamente inalteradas após a interação, confirmando novamente a fisissorção.

Ainda nesse tocante, é válido ressaltar que a ligação química do átomo de hidrogênio com o átomo de carbono presente em todas as configurações, disposto na Figura 22, é denominada ligação sigma (σ), pois o grafeno, que é uma estrutura planar com ligações covalentes fortes entre seus átomos, forma uma rede hexagonal devido a cada átomo de carbono apresentar ligações com três átomos distintos de carbono. Nessa perspectiva, a quarta ligação é geralmente formada com um átomo de hidrogênio em superfícies de grafeno funcionalizadas ou quando o grafeno está interagindo com a BCL.

A ligação sigma é uma ligação covalente direta e forte, onde os elétrons são compartilhados entre o átomo de carbono e o átomo de hidrogênio, resultando em uma configuração suportada estável BCL/GRMV. Diante do exposto, é verificável que o tipo de ligação atuante na adsorção de BCL na estrutura GRMV é definida pela quimissorção, onde a molécula de estudo foi adsorvida via ligações químicas. Na quimissorção, ocorre uma interação química entre o adsorvente e adsorbato, resultando à formação de ligações covalentes, iônicas ou outras interações químicas fortes.

Assim, em referência à combinação BCL/GRMV, a configuração mais estável resultou na dissociação da molécula BCL, ratificado pela magnitude da energia de adsorção $-3,037 eV$, e desintegração parcial da molécula, que originou outras ligações químicas na região da vacância, Figura 22. Tal fato propiciou uma alta energia de interação que surge devido às forças que atuam entre os sistemas envolvidos no processo de adsorção molecular.

Os sistemas isolados BCL, GRPR e GRDP não apresentam propriedades magnéticas, enquanto o sistema GRMV possui momento magnético total de $1,5 \mu_B$ devido à monovacância. Após o processo de adsorção molecular, verifica-se na Tabela 6, um momento magnético total nulo para todas as configurações, o que está em concordância com a fraca interação adsorvente-adsorbato para os casos envolvendo os substrato GRPR, GRDP e S1A. Na combinação BCL/GRMV é verificável a completa redução do momento magnético total induzido pela vacância. Nesse caso, a supressão do momento magnético pode ser explicada pela incorporação de uma hidroxila, um átomo de hidrogênio na região da vacância e uma ligação simples C-C localizado entre a molécula BCL e o substrato GRMV, saturando as três ligações pendentes que originavam o momento magnético total do substrato quando isolado.

Exceto pelo sistema BCL/GRMV, no qual ocorre ligação química entre adsorbato e substrato, Subfigura 22a, a interação entre BCL-*sub* por meio de fisissorção revelou contribuições dispersivas significativas. A distância mínima entre BCL e o substrato, denotada como $d_{min}^{BCL-sub}$, é verificada por 3,227 Å para a configuração BCL/GRPR e 3,389 Å para a configuração BCL/GRDP, respectivamente. No caso da configuração BCL/S1A, essa distância é verificada em 2,633 Å.

Em relação ao desvio relativo dos valores de Δd_{av}^{BCL} para as configurações BCL/GRPR (0,522%) e BCL/GRDP (0,522%), está correlacionado ao processo de planarização de BCL para maximizar a área de interação analito-substrato, enquanto os valores de Δd_{av}^{sub} são inferiores a 0,03% sendo, portanto, negligenciáveis após a interação. Para a configuração BCL/S1A, as variações do comprimento médio relativo das ligações são inferiores a 0,1% após a adsorção molecular. Em concordância aos resultados energéticos e estruturais obtidos, não é verificável transferências de carga significativas entre BCL e os substratos durante a interação para os casos de fisissorção, Apêndice B. Dessa forma, a natureza da interação, caracterizada como fisissorção, é novamente confirmada nos sistemas BCL/GRPR e BCL/GRDP. Diferentemente do que ocorre no sistema BCL/GRMV, no qual existe uma troca significativa de carga entre molécula e substrato, em acordo com a quimissorção.

Desse modo, os resultados baseados nas representações, em que a BCL é adsorvida nas superfícies GRPR, GRDP, GRMV e S1A colocam em evidência o estudo da adsorção molecular como sendo de importância crucial para compreender os processos que ocorrem na superfície do eletrodo e entender os efeitos ou causas que originam saturação do sinal eletroquímico. No processo de adsorção de BCL nos substratos GRPR, GRDP e S1A, as configurações mais estáveis mostram que a interação com BCL ocorre paralelamente à estrutura, em que a orientação minimiza a área de contato do substrato, saturando a área do substrato disponível para interação, isto é, em comparação com outras orientações da molécula. Já no processo adsortivo no substrato GRMV, é verificável forte interação entre adsorvente e adsorbato, ocasionando a dissociação de BCL. Este resultado, caracterizado pela alta estabilidade energética, contribui na explicação dos possíveis efeitos ou causas que propiciam alteração da reatividade do eletrodo, pois representa um comportamento em que BCL envenena o substrato, saturando o sinal eletroquímico.

4 CONCLUSÃO

Diante dos métodos adotados nesse trabalho, foi possível estudar e investigar as propriedades energéticas e estruturais da BCL, das estruturas bidimensionais GRPR, GRMV, GRDP e superfície S1A em regime isolado e de interação, visando compreender o processo de adsorção molecular e os efeitos que corroboram na detecção e/ou quantificação da BCL. O modelo teórico consistiu em avaliar a interação e adsorção de BCL com os diferentes substratos. Energeticamente, a interação com os substratos pode ocasionar dissociação parcial ou à adsorção, dependendo da orientação da BCL. Assim, o estudo da adsorção molecular é fundamental para compreender os processos que ocorrem no eletrodo de carbono, podendo resultar à saturação do sinal eletroquímico. Quando se trata de eletroquímica, o estudo da adsorção molecular é particularmente relevante, pois o processo da adsorção pode afetar a transferência de carga eletroquímica, bem como as reações químicas que ocorrem na interface entre o eletrodo e a solução eletrolítica.

Ao estudar a adsorção molecular em grafeno pristino, é possível obter informações sobre as interações moleculares com uma superfície planar bidimensional altamente estável (pouco reativa). Isso ajuda a compreender como as moléculas interagem e se organizam ao nível atômico na superfície do grafeno. Também pode-se destacar a importância de vacâncias, com potencial para alterar significativamente as propriedades eletrônicas do grafeno, dada a maior reatividade induzida pelas ligações faltantes na região da vacância. Isso pode afetar a interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície, levando a mudanças nas propriedades químicas e físicas da molécula adsorvida. Essa modificação pode ser explorada para desenvolver sensores altamente sensíveis para a quantificação e detecção de moléculas. A adsorção molecular em vacâncias contribui para a criação de materiais com propriedades específicas, permitindo a confecção controlada de materiais para aplicações específicas.

Atrelado ao estudo, o grafeno dopado com oxigênio se mostrou importante devido à sua versatilidade e propriedades únicas. O centro dopante modifica significativamente as propriedades eletrônicas e químicas do grafeno, tornando-o adaptável para diversas aplicações. Essas aplicações incluem dispositivos eletrônicos avançados, sensores altamente sensíveis e aplicações biomédicas. A presença de grupos funcionais oxigenados confere ao grafeno funcionalidades químicas controladas, permitindo uma variedade de reações químicas. Essa adaptabilidade, combinada com suas propriedades mecânicas, torna o grafeno dopado com oxigênio um candidato promissor para uma variedade de inovações científicas.

A superfície de ouro é um substrato altamente relevante devido às suas propriedades, e o estudo da adsorção molecular nessa superfície oferece perspectivas para detecção devido à capacidade de Au(111) interagir seletivamente com moléculas. A investigação da interação e adsorção de BCL nos diferentes substratos destaca a importância desse trabalho na combinação de estruturas e no desenvolvimento de mecanismos de detecção. Em última análise, o estudo da adsorção molecular nos substratos GRPR, GRMV, GRDP e S1A contribuem para a compreensão fundamental da interação molecular em nível atômico e viabilizam avanços práticos e aplicáveis na área científica.

Ainda, é válido ressaltar a ocorrente colaboração científica com o grupo de Química Experimental da Universidade Federal de Santa Catarina, que culminou na publicação conjunta de um artigo científico. Essa colaboração permitiu a integração de abordagens teóricas e experimentais, revelando uma compreensão mais abrangente dos fenômenos em estudo. Os resultados experimentais corroboram com os resultados teóricos. A convergência entre esses resultados consolida significativamente as conclusões do estudo, proporcionando uma base sólida para avanços na compreensão dos sistemas investigados. Em conclusão, o método demonstrou um desempenho analítico concludente quanto à sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade. Apresentando uma abordagem direta para a detecção/quantificação de BCL, os resultados ressaltam a viabilidade do emprego da eletroanálise com eletrodos não modificados para triagem de flavonas em amostras clínicas. Para mais detalhes sobre nossa publicação, veja: (NETO et al., 2024).

Artigo Científico Publicado

- dos Santos Neto, A. G.; Santos, T. F.; Oliveira Jr, J. A.; Morawski, F. de M.; de Souza, C. S.; Nagurniak, G. R.; Piotrowski, M. J.; Jost, C. L. Combining novel theoretical and experimental insights into the physical electrochemistry of gold and carbon-based electrodes and baicalein flavonoid sensing. **Electrochimica Acta**, v. 475, p. 143684, 2024.

REFERÊNCIAS

- ZHAO, T. et al. Scutellaria baicalensis Georgi.(lamiaceae): a review of its traditional uses, botany, phytochemistry, pharmacology and toxicology. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, Oxford University Press, v. 71, n. 9, p. 1353–1369, 2019.
- ROSSI, M. et al. Molecular structure and activity toward DNA of baicalein, a flavone constituent of the asian herbal medicine “sho-saiko-to”. *Journal of Natural Products*, ACS Publications, v. 64, n. 1, p. 26–31, 2001.
- PALKO-LABUZ, A. et al. Anticancer activity of baicalein and luteolin studied in colorectal adenocarcinoma lovo cells and in drug-resistant lovo/dx cells. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, Elsevier, v. 88, p. 232–241, 2017.
- PATWARDHAN, R. S. et al. Baicalein exhibits anti-inflammatory effects via inhibition of nf- κ b transactivation. *Biochemical Pharmacology*, Elsevier, v. 108, p. 75–89, 2016.
- GAO, Z. et al. Free radical scavenging and antioxidant activities of flavonoids extracted from the radix of scutellaria baicalensis georgi. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, Elsevier, v. 1472, n. 3, p. 643–650, 1999.
- SHIEH, D.-e.; LIU, L.-T.; LIN, C.-C. Antioxidant and free radical scavenging effects of baicalein, baicalin and wogonin. *Anticancer Research*, v. 20, n. 5A, p. 2861–2865, 2000.
- ZHANG, D.; ZHANG, Y.; HE, L. Sensitive Voltammetric Determination of Baicalein at Thermally Reduced Graphene Oxide Modified Glassy Carbon Eelectrode. *Electroanalysis*, Wiley Online Library, v. 25, n. 9, p. 2136–2144, 2013.
- QIAO, J. et al. Sensitive determination of baicalein based on functionalized graphene loaded RuO₂ nanoparticles modified glassy carbon electrode. *Talanta*, Elsevier, v. 188, p. 714–721, 2018.
- WANG, F. et al. Sensitive voltammetric determination of baicalein at DNA Langmuir–Blodgett film modified glassy carbon electrode. *Talanta*, Elsevier, v. 84, n. 1, p. 160–168, 2011.
- TANDEL, R. D. et al. Electrochemical sensor based on reduced graphene oxide nanoribbons for the determination of baicalein in urine samples. *Journal of The Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 164, n. 12, p. H818, 2017.
- DU, Y.; ZHOU, J.; YAO, B. Determination of content of baicalin in scutellaria baicalensis georgi by UV spectrophotometry. *Chemical Analysis and Meterage*, v. 17, p. 43–45, 2008.
- OKAMOTO, M. et al. Evaluation of phenyldimethylethoxysilane treated high-performance thin-layer chromatographic plates. application to analysis of flavonoids inscutellariae radix. *Chromatographia*, Springer, v. 35, n. 5, p. 281–284, 1993.
- LIU, Y.-M.; SHEU, S.-J. Determination of the six major flavonoids in scutellariae radix by micellar electrokinetic capillary electrophoresis. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier, v. 288, n. 3, p. 221–226, 1994.

- CHEN, G.; ZHANG, H.; YE, J. Determination of baicalein, baicalin and quercetin in scutellariae radix and its preparations by capillary electrophoresis with electrochemical detection. *Talanta*, Elsevier, v. 53, n. 2, p. 471–479, 2000.
- LIN, M.-C.; TSAI, M.-J.; WEN, K.-C. Supercritical fluid extraction of flavonoids from scutellariae radix. *Journal of Chromatography A*, Elsevier, v. 830, n. 2, p. 387–395, 1999.
- QIN, Y. et al. Dissociable photoelectrode materials boost ultrasensitive photoelectrochemical detection of organophosphorus pesticides. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier, v. 1130, p. 100–106, 2020.
- SOUSA, K. A. P. et al. Electrochemical, theoretical, and analytical investigation of the phenylurea herbicide fluometuron at a glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, Elsevier, v. 408, p. 139945, 2022.
- MANI, V. et al. High-performance electrochemical amperometric sensors for the sensitive determination of phenyl urea herbicides diuron and fenuron. *Ionics*, Springer, v. 21, n. 9, p. 2675–2683, 2015.
- ZHANG, L.; LI, J.; ZENG, Y. Molecularly imprinted magnetic nanoparticles for determination of the herbicide chlorotoluron by gate-controlled electro-catalytic oxidation of hydrazine. *Microchimica Acta*, Springer, v. 182, n. 1, p. 249–255, 2015.
- MORAWSKI, F. de M. et al. Sensitive simultaneous voltammetric determination of the herbicides diuron and isoproturon at a platinum/chitosan bio-based sensing platform. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Elsevier, v. 206, p. 111181, 2020.
- ZHOU, J. et al. Electrochemical sensor for Baicalein using a carbon paste electrode doped with carbon nanotubes. *Microchimica Acta*, Springer, v. 178, n. 1, p. 179–186, 2012.
- ZHANG, D.; ZHANG, Y.; HE, L. Sensitive Voltammetric Determination of Baicalein at Thermally Reduced Graphene Oxide Modified Glassy Carbon Electrode. *Electroanalysis*, Wiley Online Library, v. 25, n. 9, p. 2136–2144, 2013.
- HARRIS, D. C. Análise química quantitativa, 6^a edição. *LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora SA, Rio de Janeiro-RJ*, 2005.
- PACHECO, W. F. et al. Voltamétrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.
- ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. *Revista Chemkeys*, n. 3, p. 1–21, 2003.
- LIANG, J. et al. Electrochemical detection of baicalein based on a three-dimensional micromixer. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, IOP Publishing, v. 30, n. 12, p. 125017, 2020.
- GERBER, I. C.; SERP, P. A theory/experience description of support effects in carbon-supported catalysts. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 120, n. 2, p. 1250–1349, 2019.
- MARTIN, A.; ESCARPA, A. Graphene: the cutting-edge interaction between chemistry and electrochemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Elsevier, v. 56, p. 13–26, 2014.

- KONG, L. et al. Molecular adsorption on graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 26, n. 44, p. 443001, 2014.
- GANESH, P.; SWAMY, B. K. Voltammetric resolution of catechol and hydroquinone at eosin Y film modified carbon paste electrode. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier, v. 220, p. 208–215, 2016.
- FERNANDES, J. C. *Biossensores de pH, ureia e glicose utilizando a microeletrônica de filmes finos de AZO e TiO₂*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2016.
- KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, ACS Publications, v. 60, n. 9, p. 702, 1983.
- AUCÉLIO, R. Q. *Desenvolvimento e comparação de métodos voltamétricos para a determinação de ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina*. Tese (Doutorado) — PUC-Rio, 2004.
- SOUZA, P. H. M. de. Estudos eletroquímicos de complexos de Cu (II) de antibióticos da classe das fluorquinolonas. Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- ROBBINS, R. J. Phenolic acids in foods: an overview of analytical methodology. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, ACS Publications, v. 51, n. 10, p. 2866–2887, 2003.
- OLDHAM, K. B.; MYLAND, J. C. Multi-scan cyclic voltammetry of a solution containing mixed valence states. *Journal of Solid State Electrochemistry*, Springer, v. 23, n. 12, p. 3355–3361, 2019.
- SILVA, M. Voltametria cíclica – aplicações ao estudo de mecanismos de reações induzidas por transferência eletrônica. *Técnicas experimentais*, v. 70, p. 20–6, 1998.
- KALCHER, K. Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis. *Electroanalysis*, Wiley Online Library, v. 2, n. 6, p. 419–433, 1990.
- SORIANO, M. L. et al. Analytical nanoscience and nanotechnology: Where we are and where we are heading. *Talanta*, Elsevier, v. 177, p. 104–121, 2018.
- BAIG, N.; KAMMAKAKAM, I.; FALATH, W. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 6, p. 1821–1871, 2021.
- MAJHI, K. C.; YADAV, M. Synthesis of inorganic nanomaterials using carbohydrates. In: *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*. [S.l.]: Elsevier, 2021. p. 109–135.
- ZHANG, B.-T. et al. Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier, v. 784, p. 1–17, 2013.
- KARIMI-MALEH, H. et al. Tuning of metal oxides photocatalytic performance using Ag nanoparticles integration. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier, v. 314, p. 113588, 2020.
- KARIMI-MALEH, H. et al. The role of magnetite/graphene oxide nano-composite as a high-efficiency adsorbent for removal of phenazopyridine residues from water samples, an experimental/theoretical investigation. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier, v. 298, p. 112040, 2020.

AHMADI, M. et al. Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: A review. *Analytica Chimica Acta*, Elsevier, v. 958, p. 1–21, 2017.

WANG, J.; LIU, G.; ZHANG, X. Recent developments of nanomaterials as sorbents. *Fenxi Huaxue (Chinese Journal of Analytical Chemistry)*, v. 33, n. 12, p. 1787–1793, 2005.

ZHONG, C. et al. Current progress of nanomaterials in molecularly imprinted electrochemical sensing. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Taylor & Francis, v. 48, n. 1, p. 15–32, 2018.

YANG, J. et al. Solid phase extraction of magnetic carbon doped Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Chromatography A*, Elsevier, v. 1325, p. 8–15, 2014.

ZHANG, S. et al. Biocompatible phosphatidylcholine bilayer coated on magnetic nanoparticles and their application in the extraction of several polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water and milk samples. *Journal of Chromatography A*, Elsevier, v. 1238, p. 38–45, 2012.

ZHAO, X. et al. Surfactant-modified flowerlike layered double hydroxide-coated magnetic nanoparticles for preconcentration of phthalate esters from environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, Elsevier, v. 1414, p. 22–30, 2015.

RUIZ-PALOMERO, C.; SORIANO, M. L.; VALCÁRCEL, M. Nanocellulose as analyte and analytical tool: Opportunities and challenges. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Elsevier, v. 87, p. 1–18, 2017.

WANG, W.-D. et al. Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents of solid-phase extraction for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental waters coupled with high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, Elsevier, v. 1173, n. 1-2, p. 27–36, 2007.

HU, X. et al. Combined effects of aqueous suspensions of fullerene and humic acid on the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons: evaluated with negligible depletion solid-phase microextraction. *Science of the Total Environment*, Elsevier, v. 493, p. 12–21, 2014.

CAI, M.-Q. et al. Planar graphene oxide-based magnetic ionic liquid nanomaterial for extraction of chlorophenols from environmental water samples coupled with liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, Elsevier, v. 1459, p. 38–46, 2016.

HAN, Q. et al. Graphene aerogel based monolith for effective solid-phase extraction of trace environmental pollutants from water samples. *Journal of Chromatography A*, Elsevier, v. 1447, p. 39–46, 2016.

KROTO, H. W. et al. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

- HAYASHI, T. et al. Mechanical properties of carbon nanomaterials. *ChemPhysChem*, Wiley Online Library, v. 8, n. 7, p. 999–1004, 2007.
- KHORSHIDI, M. et al. A review of the synthesis methods, properties, and applications of layered double hydroxides/carbon nanocomposites. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier, p. 118399, 2021.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.
- ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 110, n. 1, p. 132–145, 2010.
- WANG, W. et al. Adsorption of CO molecules on doped graphene: A first-principles study. *Aip Advances*, AIP Publishing LLC/AIP Publishing, v. 6, n. 2, p. 025317, 2016.
- GUREL, H. H.; OZÇELIK, V. O.; CIRACI, S. Dissociative adsorption of molecules on graphene and silicene. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 118, n. 47, p. 27574–27582, 2014.
- GALIB, M. et al. Electrode surface modification of graphene MnO₂ supercapacitors using molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Modeling*, Springer, v. 26, p. 1–10, 2020.
- HE, Q. et al. Graphene-based electronic sensors. *Chemical Science*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 6, p. 1764–1772, 2012.
- ZHU, X. et al. Effect of oxygen atoms on graphene: Adsorption and doping. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 117, p. 113827, 2020.
- EHSANI, A. et al. Electrochemical and theoretical investigation of functionalized reduced graphene aerogel modified electrode for lead ions sensing. *Microchemical Journal*, Elsevier, v. 165, p. 106074, 2021.
- GANESH, P.-S. et al. An experimental and theoretical approach to electrochemical sensing of environmentally hazardous dihydroxy benzene isomers at polysorbate modified carbon paste electrode. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 12, n. 1, p. 2149, 2022.
- COLL, N. C. S. *Density Functional Theory for Steady-State Thermoelectric Transport with Applications to Strongly Correlated Systems*. Tese (Doutorado) — Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea, 2021.
- SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, APS, v. 28, n. 6, p. 1049, 1926.
- TSUNEDA, T. *Density functional theory in quantum chemistry*. Springer, 2014.
- SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review*, APS, v. 81, n. 3, p. 385, 1951.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. On the quantum theory of molecules. In: *Quantum Chemistry: Classic Scientific Papers*. [S.l.]: World Scientific, 2000. p. 1–24.
- PIOTROWSKI, M. J. *Propriedades estruturais e eletrônicas de partículas de 13 e 55 átomos de metais de transição*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2012.
- HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. [S.l.], 1928. v. 24, n. 1, p. 89–110.
- THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. [S.l.], 1927. v. 23, n. 5, p. 542–548.
- FERMI, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928.
- PAURA, E. N. C. *Estudo da Interação de Nanotubos de Carbono e Nitreto de Boro Funcionalizados com a Molécula de CO₂*. Tese (Doutorado) — Universidade de Brasília, 2014.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.
- GELL-MANN, M.; BRUECKNER, K. A. Correlation energy of an electron gas at high density. *Physical Review*, APS, v. 106, n. 2, p. 364, 1957.
- JR, W. C. Energy, specific heat, and magnetic properties of the low-density electron gas. *Physical Review*, APS, v. 122, n. 5, p. 1437, 1961.
- PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, APS, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992.
- BERLAND, K. et al. van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 78, n. 6, p. 066501, 2015.
- AXILROD, B.; TELLER, E. Interaction of the van der waals type between three atoms. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 11, n. 6, p. 299–300, 1943.
- DZYALOSHINSKII, I. E.; LIFSHITZ, E. M.; PITAEVSKII, L. P. General theory of van der waals' forces. *Soviet physics uspekhi*, IOP Publishing, v. 4, n. 2, p. 153, 1961.
- GOBRE, V. V.; TKATCHENKO, A. Scaling laws for van der Waals interactions in nanostructured materials. *Nature Communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 1, p. 2341, 2013.

- FREIRE, R. L. et al. Comparison of the performance of van der Waals dispersion functionals in the description of water and ethanol on transition metal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 122, n. 3, p. 1577–1588, 2018.
- ROTH, C. M.; NEAL, B. L.; LENHOFF, A. M. van der Waals interactions involving proteins. *Biophysical Journal*, Elsevier, v. 70, n. 2, p. 977–987, 1996.
- ATKINS, P.; ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. *Atkins' Physical Chemistry*. [S.l.]: Oxford University Press, 2014.
- BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 140, n. 18, p. 18A301, 2014.
- GRIMME, S. Density functional theory with london dispersion corrections. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, Wiley Online Library, v. 1, n. 2, p. 211–228, 2011.
- GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Online Library, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, 2011.
- GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Online Library, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006.
- GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT – D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010.
- CASIMIR, H. B.; POLDER, D. The influence of retardation on the London-van der Waals forces. *Physical Review*, APS, v. 73, n. 4, p. 360, 1948.
- BAKHSHI, F.; FARHADIAN, N. Co-doped graphene sheets as a novel adsorbent for hydrogen storage: DFT and DFT-D3 correction dispersion study. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 43, n. 17, p. 8355–8364, 2018.
- KITTEL, C.; MCEUEN, P. *Introduction to Solid State Physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. [S.l.]: Cengage Learning, 1976.
- SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. *Density Functional Theory: a Practical Introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- KOHANOFF, J. *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006.
- PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 64, n. 4, p. 1045, 1992.
- PICKETT, W. E. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, Elsevier, v. 9, n. 3, p. 115–197, 1989.

- SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, APS, v. 51, n. 10, p. 846, 1937.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, APS, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.
- VERLET, L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, APS, v. 159, n. 1, p. 98, 1967.
- PULAY, P. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules: I. Theory. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 17, n. 2, p. 197–204, 1969.
- SINGH, D. J.; NORDSTROM, L. Planewaves, pseudopotentials, and the LAPW method. Springer Science & Business Media, 2006.
- CAR, R.; PARRINELLO, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Physical Review Letters*, APS, v. 55, n. 22, p. 2471, 1985.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review B*, APS, v. 48, n. 17, p. 13115, 1993.
- MALARD, L. M. et al. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, Elsevier, v. 473, n. 5-6, p. 51–87, 2009.
- ELIAS, D. C. et al. Control of graphene’s properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 323, n. 5914, p. 610–613, 2009.
- HANWELL, M. D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, BioMed Central, v. 4, n. 1, p. 1–17, 2012.
- MOMMA, K.; IZUMI, F. Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011.
- GUAN, L. et al. Relaxation and electronic states of Au (100), (110) and (111) surfaces. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 149, n. 37-38, p. 1561–1564, 2009.
- TRAN, R. et al. Surface energies of elemental crystals. *Scientific Data*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 1, p. 1–13, 2016.
- YAZYEV, O. V.; HELM, L. Defect-induced magnetism in graphene. *Physical Review B*, APS, v. 75, n. 12, p. 125408, 2007.
- PADMANABHAN, H.; NANDA, B. Intertwined lattice deformation and magnetism in monovacancy graphene. *Physical Review B*, APS, v. 93, n. 16, p. 165403, 2016.
- NANDA, B. et al. Electronic structure of the substitutional vacancy in graphene: density-functional and Green’s function studies. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 14, n. 8, p. 083004, 2012.
- MA, Y. et al. Magnetic properties of vacancies in graphene and single-walled carbon nanotubes. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 6, n. 1, p. 68, 2004.

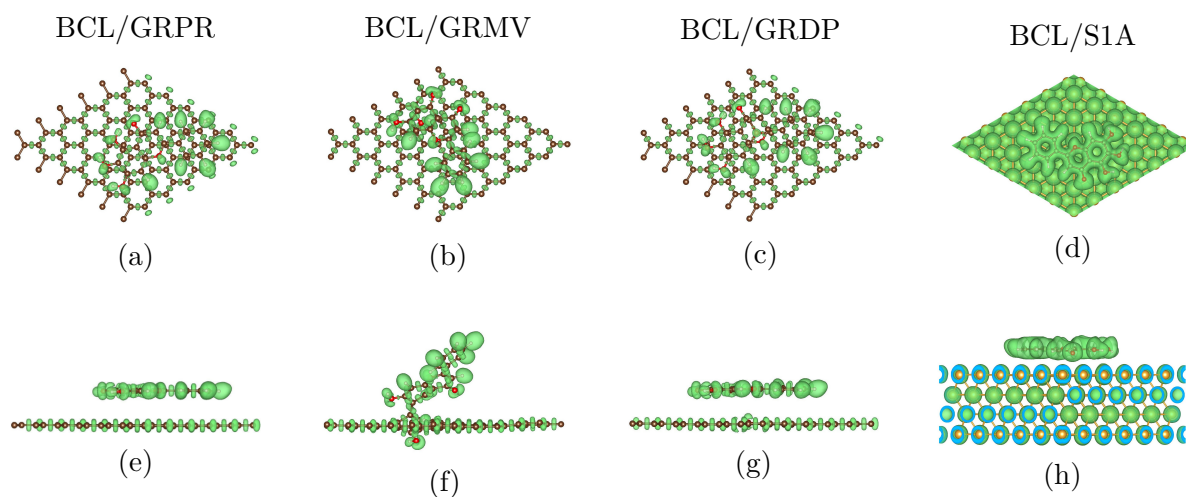
EL-BARBARY, A. et al. Structure and energetics of the vacancy in graphite. *Physical Review B*, APS, v. 68, n. 14, p. 144107, 2003.

NETO, A. G. dos S. et al. Combining novel theoretical and experimental insights into the physical electrochemistry of gold and carbon-based electrodes and baicalein flavonoid sensing. *Electrochimica Acta*, v. 475, p. 143684, 2024.

Apêndices

APÊNDICE A – FUNÇÃO DE LOCALIZAÇÃO ELETRÔNICA

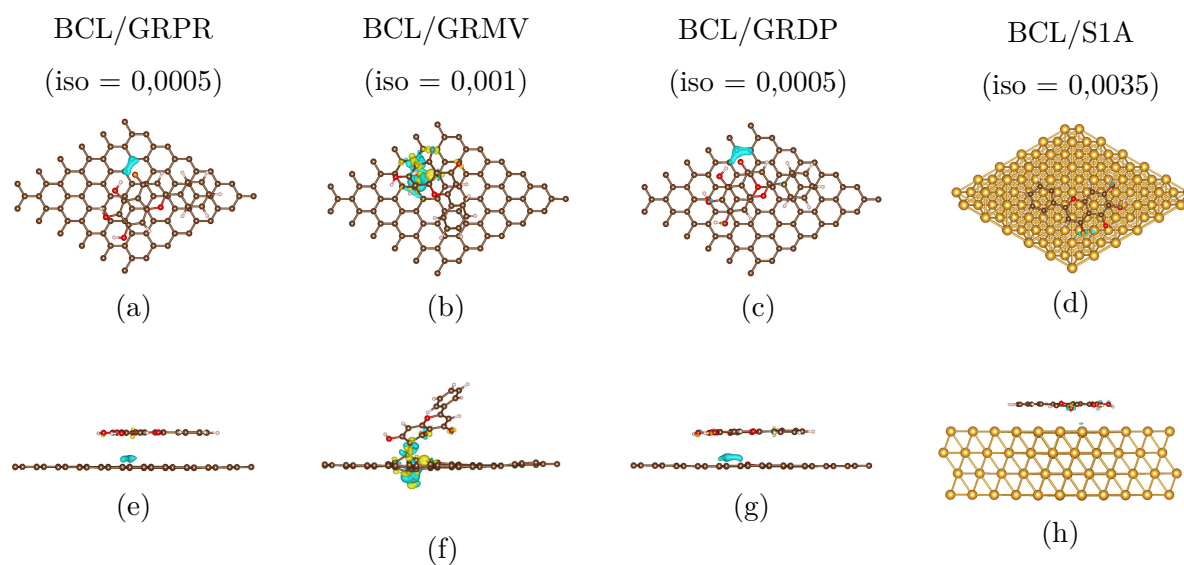
Figura 25 – Função de localização de elétrons (ELF) das configurações de menor energia: (a), (b), (c), (d) vista superior; (e), (f), (g), (h) vista frontal. A isosuperfície é igual a 0,50 em (a) – (c) e 0,15 em (d). Os átomos de hidrogênio (H), carbono (C), oxigênio (O) e ouro (Au) são identificados pelas cores rosa claro, marrom, vermelho e laranja claro, respectivamente. A isosuperfície da função localização eletrônica é visualizada através da cor verde.



Fonte: próprio autor.

APÊNDICE B – DIFERENÇA DE DENSIDADE DE CARGA E ISOSUPERFÍCIE

Figura 26 – Diferença de densidade de carga e isosuperfície (iso) das configurações de menor energia: (a), (b), (c), (d) vista superior; (e), (f), (g), (h) vista frontal. Os átomos hidrogênio (H), carbono (C), oxigênio (O) e ouro (Au) são representados pelas cores rosa, castanho, vermelho e laranja claro. A isosuperfície é representada pelas cores ciano e amarelo, que indicam depleção e acumulação de carga, respectivamente.



Fonte: próprio autor.