

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
Instituto de Física e Matemática  
Programa de Pós-Graduação em Física



Dissertação de Mestrado

**Estudo da adsorção de glifosato em grafeno e  
algumas de suas funcionalizações via teoria do  
funcional da densidade**

**Wanderson Souza Araújo**

**Pelotas, 2024**



**Wanderson Souza Araújo**

**Estudo da adsorção de glifosato em grafeno e algumas de suas funcionalizações via teoria do funcional da densidade**

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

Orientador: Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski

Coorientador: Prof. Dr. José Rafael Bordin

Pelotas

2024

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação da Publicação

A656e Araujo, Wanderson Souza

Estudo da adsorção de glifosato em grafeno e algumas de suas funcionalizações via teoria do funcional da densidade [recurso eletrônico] / Wanderson Souza Araujo ; Maurício Jeomar Piotrowski, orientador ; José Rafael Bordin, coorientador. — Pelotas, 2024.

95 f. : il.

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

1. DFT. 2. Grafeno. 3. Glifosato. 4. VASP. I. Piotrowski, Maurício Jeomar, orient. II. Bordin, José Rafael, coorient. III. Título.

CDD 632.954

Elaborada por Ubirajara Buddin Cruz CRB: 10/901


**Wanderson Souza Araújo**

**Estudo da adsorção de glifosato em grafeno e algumas de suas funcionalizações via teoria do funcional da densidade**

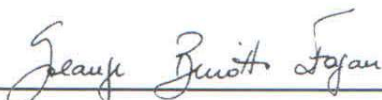
Dissertação aprovada, como requisito, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 27 de fevereiro de 2024

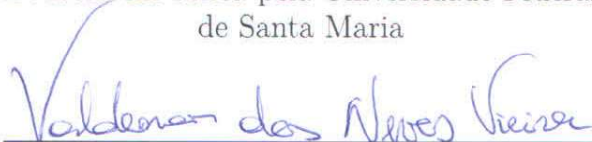
Banca examinadora:



Prof. Dr. Maurício Jeomar  
Piotrowski (Orientador)  
Doutor em Física pela Universidade Federal  
de Santa Maria



Prof.ª Dra. Solange Binotto Fagan  
Doutora em Física pela Universidade Federal  
de Santa Maria



Prof. Dr. Valdemar das Neves Vieira  
Doutor em Ciências pela Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul



Prof.ª Dra. Mariana Micko Odashima  
Doutora em Física pela Universidade de São  
Paulo

*À vida,  
Cada passo, cada queda,  
é uma oportunidade para crescer.  
No campo de batalha da vida,  
cada desafio molda um  
verdadeiro indivíduo..."*

# Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por tudo.

Agradeço a minha mãe Maria Aparecida, por ter sido uma mulher guerreira e ter sempre me incentivado a buscar meus objetivos, foi o alicerce durante toda a minha vida e também durante a vida acadêmica. Agradeço ao meu querido avô Nelson Viana (*in memoriam*) que me deixou como último ensinamento que apesar das adversidades ainda é possível sorrir e fazer as pessoas sorrirem. Agradeço também ao meu pai pela parceria e pelo incentivo e às minhas irmãs Talita e Daniela por tudo. Agradeço ao meu cunhado Moisés, pois foi como um irmão para mim. Agradeço a Míriam por ter sido minha companheira durante grande parte dessa jornada e por ter me auxiliado sempre que precisei.

Agradeço ao pessoal do Laboratório de Inovações Tecnológicas (LITED) da UFU em especial a Heidie, Adilmar, Michel, Adriano, Kayro e Guilherme por terem me ajudado na época da graduação e continuarem ajudando até hoje. Agradeço também ao João Vitor Baroni pelo auxílio para entender a parte do agro.

Agradeço ao pessoal do GTCMC pelo suporte e pela amizade construída em especial para o Arthur, João Marcos, João Paulo Fabiano, Anderson e Octavio pela parceria construída. Agradeço também ao pessoal do BordinLab, minha segunda casa, em especial para o Walas, Patrick, Fábio, Lucas e Davi.

Agradeço a meu orientador, Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski, pelas orientações, por ser um excelente orientador e pesquisador, pela compreensão, pela disponibilidade. Agradeço pela paciência e pelo cuidado pois em alguns momentos cheguei a duvidar se eu era mesmo capaz mas hoje fico orgulhoso do trabalho que realizamos juntos. Agradeço por ter me tornado um pesquisador melhor e espero que continuemos nossa parceria para que eu possa melhorar ainda mais.

Agradeço ao meu coorientador, Prof. Dr. José Rafael Bordin, por todo o ensinamento, pelas contribuições dadas no trabalho, pela parceria, pela irreverência, pelo suporte dado desde que o procurei para uma orientação. Espero também que continuemos a trabalhar juntos.

Por fim agradeço a todos que de alguma forma fizeram parte desse processo direta ou indiretamente destacando a professora Carol pelo suporte experimental dado ao meu trabalho e aos professores Celso, Diego e Alexandre pelo suporte teórico.





*“Physics isn’t what I do, it is what I am.”*  
*(Walter Kohn)*



# Resumo

ARAUJO, Wanderson Souza. **Estudo da adsorção de glifosato em grafeno e algumas de suas funcionalizações via teoria do funcional da densidade**. 2024. 72 f. Dissertação (Mestre em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

A crescente demanda do setor agrícola atrelada ao aumento da renda per capita, da população global e do consumo de alimentos, faz com que seja crucial o uso de técnicas, maquinários e substâncias que propiciam o aumento da eficiência da produção. Nesta direção, defensivos agrícolas como o glifosato surgiram como uma excelente alternativa, por ser um herbicida não seletivo de amplo espectro de ação, eliminando ervas daninhas que competem por nutrientes com a cultura alvo. Introduzido na década de 1970, o glifosato representa atualmente cerca de 70% do uso de pesticida no Brasil. O seu uso exacerbado pode vir a ocasionar problemas ambientais tanto na flora quanto na fauna, além de estudos recentes indicarem ser um possível causador de câncer em seres humanos. Por se tratar de uma molécula polar e altamente solúvel em água, o glifosato apresenta grande risco de contaminação da biota aquática. Neste sentido, técnicas que detectem e/ou removam o glifosato da água são de grande interesse. Este trabalho tem como objetivo elucidar uma possível rota de detecção e remoção de glifosato a partir de substratos baseados em grafeno. Para isso, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade por meio do funcional de troca e correlação PBE juntamente com as correções de van der Waals D3 a partir do método do projetor de ondas aumentadas conforme implementado no pacote computacional VASP. Estudamos seis substratos: grafeno pristino, grafeno com monovacância, grafeno dopado com nitrogênio, grafeno dopado com oxigênio, grafeno adsorvido com nitrogênio e grafeno adsorvido com oxigênio. Adsorvemos o glifosato nos seis substratos através de configurações tentativas, as quais selecionamos as mais promissoras e realizamos *Ab-Initio Molecular Dynamics* (AIMD) em dois processos: termalização (realizada à temperatura constante de 300 K) e *simulated annealing* (iniciada em 300 K e decrescendo até 0 K). Posteriormente selecionamos *snapshots* de configurações de menores energias não equivalentes e realizamos otimização estrutural de maior precisão de onde extraímos as propriedades. Das adsorções podemos separar os resultados em três classes: (i) sistemas onde tivemos uma adsorção fraca caracterizada por uma fisissorção, que foram as adsorções feitas nos substratos pristino e dopados com N e O; (ii) sistema caracterizado por uma forte adsorção, do tipo quimissorção, com a energia de adsorção de magnitude maior que 2 eV, que foi a adsorção

realizada no grafeno com monovacância; (iii) sistemas em que houve uma forte adsorção, caracterizando uma quimissorção também, porém com a formação de novos compostos, que ocorreram nos casos das adsorções no grafeno adsorvido (N e O). Realizamos também uma análise da diferença de densidade de carga onde podemos observar que a molécula tem tendência a ficar aniônica e o substrato catiônico. Nossos resultados indicam qual é a melhor utilização de cada substrato baseado em grafeno para remoção e/ou detecção de glifosato em água, servindo como um guia para o desenvolvimento de nanomateriais baseados em grafeno para estes fins.

**Palavras-chaves:** DFT, Grafeno, Glifosato, VASP.

# Abstract

ARAUJO, Wanderson Souza. **Study of glyphosate adsorption on graphene and some of its functionalizations via density functional theory**. 2024. 72 f. Dissertation (Master in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

The growing demand in the agricultural sector, coupled with an increase in per capita income, global population, and food consumption, makes the use of techniques, machinery, and substances that enhance production efficiency crucial. In this context, agricultural pesticides such as glyphosate have emerged as an excellent alternative. Glyphosate is a non-selective herbicide with a broad spectrum of action, eliminating weeds that compete for nutrients with the target crop. Introduced in the 1970s, glyphosate currently represents approximately 70% of pesticide use in Brazil. Its excessive use may lead to environmental issues in both flora and fauna, with recent studies suggesting a potential link to cancer in humans. Being a polar and highly water-soluble molecule, glyphosate poses a significant risk of contamination to aquatic biota. Therefore, there is considerable interest in techniques for detecting and/or removing glyphosate from water. This study aims to elucidate a possible route for the detection and removal of glyphosate using graphene-based substrates. The Density Functional Theory, employing the PBE exchange-correlation functional along with van der Waals D3 corrections from the projector-augmented wave method implemented in the VASP computational package, was utilized. Six substrates were studied: pristine graphene, graphene with monovacancy, nitrogen-doped graphene, oxygen-doped graphene, nitrogen-adsorbed graphene, and oxygen-adsorbed graphene. Glyphosate was adsorbed onto these substrates through tentative configurations, and the most promising ones were subjected to Ab-Initio Molecular Dynamics (AIMD) in two processes: thermalization (performed at a constant temperature of 300 K) and simulated annealing (initiated at 300 K and decreasing to 0 K). Subsequently, we selected snapshots of configurations with the lowest non-equivalent energies and conducted a more precise structural optimization to extract properties. The results of the adsorptions can be classified into three categories: (i) systems with weak adsorption characterized by physisorption, observed in adsorptions on pristine and N- and O-doped substrates; (ii) a system characterized by strong chemisorption with an adsorption energy greater than 2 eV, found in the adsorption on monovacancy graphene; (iii) systems with strong chemisorption, resulting in the formation of new compounds, observed in adsorptions on adsorbed graphene (N and O). We also conducted

an analysis of charge density differences, revealing the molecule's tendency to become anionic and the substrate cationic. Our results indicate the suitability of each graphene-based substrate for the removal and/or detection of glyphosate in water, serving as a guide for the development of graphene-based nanomaterials for these purposes.

**Keywords:** DFT, Graphene, Glyphosate, VASP.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Evolução da área cultivada e produção de soja no Brasil, de 1976 a 2022.	2
Figura 2 – Evolução do uso de agroquímicos no Brasil, de 2009 a 2021. . . . .	2
Figura 3 – Quantidade de agrotóxicos utilizados por ano entre os anos de 2012 e 2021. . . . .	3
Figura 4 – Molécula de Glifosato com destaque para seus grupos funcionais. . . .	4
Figura 5 – Representação da estratégia utilizada para a criação de culturas resistentes ao glifosato. . . . .	5
Figura 6 – a) Estrutura do grafeno com seus vetores geradores no espaço real. b) Estrutura do grafeno no espaço recíproco com os pontos de simetria. . .	9
Figura 7 – Representação do problema de muitos corpos onde $eZ$ representa a carga de cada um dos núcleos de coordenada $\mathbf{R}$ , e $e$ representa a carga de cada um dos elétrons de coordenada $\mathbf{r}$ . . . . .	13
Figura 8 – a) Representação da função de onda periódica e b) representação de um potencial periódico. . . . .	26
Figura 9 – Representação esquemática da reconstrução da função de onda real. . .	30
Figura 10 – Representação de uma folha de grafeno com vários ambientes químicos de adsorção constituindo o substrato baseado no grafeno, com a molécula de glifosato à direita. . . . .	37
Figura 11 – Energia de ligação por valores de energia de corte para o GRPR e GROD.	42
Figura 12 – (a) Comparação das supercélulas $6 \times 6$ e $8 \times 8$ com vista superior, frontal e destacando a energia de ligação a fim de comparação. (b) Comparação a cerca do empilhamento de camadas do grafeno 1, 2 e 4 camadas destacando a energia de ligação como comparativo. . . . .	44
Figura 13 – Vista superior e frontal de uma supercélula com 72 átomos para o GRPR, GRND e GROD, 71 para o GRMV e 73 para o GRNA e GROA, dos substratos utilizados para as adsorções. . . . .	45
Figura 14 – Mapa de potencial eletrostático dos seis substratos que mostram as alterações na superfície de energia potencial. . . . .	48
Figura 15 – Temperatura por tempo durante os 50 picossegundos de simulação no processo de termalização, à esquerda, e do processo de <i>simulated annealing</i> , à direita. . . . .	49
Figura 16 – Fluxograma representando a metodologia empregada para a realização das adsorções. . . . .	49
Figura 17 – As 5 configurações não-equivalentes mais estáveis para o sistema GLY/-GRPR. . . . .	50
Figura 18 – As cinco configurações mais estáveis e não-equivalentes para GLY/GRMV.	52

Figura 19 – As cinco configurações mais estáveis e não equivalentes para GLY/GRND.	53
Figura 20 – As cinco configurações mais estáveis e não-equivalentes para o GLY/-GROD. . . . .	54
Figura 21 – As cinco configurações mais estáveis e não-equivalentes para o GLY/-GRNA. . . . .	55
Figura 22 – As cinco configurações mais estáveis e não-equivalentes para o GLY/-GROA. . . . .	56
Figura 23 – Configurações mais estáveis de GLY sobre cada substrato: a) GLY/-GRPR, b) GLY/GRMV, c) GLY/GRND, d) GLY/GROD, e) GLY/-GRNA e f) GLY/GROA. . . . .	58
Figura 24 – Principais propriedades para as configurações de mais baixa energia para os seis sistemas: energia de adsorção ( $E_{ad}$ ), energia de interação ( $E_{int}$ ), energias de distorção ( $E_{dist}^{GLY}$ e $E_{dist}^{sub}$ ) . . . . .	59
Figura 25 – Vista superior e frontal da diferença de densidade de carga para as configurações de mais baixa energia a) GLY/GRPR, b) GLY/GRMV, c) GLY/GRND, d) GLY/GROD, e) GLY/GRNA e f) GLY/GROA. Os valores das <i>isosurfaces</i> (ISO) são exibidos pra cada caso onde o ciano representa carência de carga e o amarelo o acúmulo de carga. . . . .	60



# Lista de tabelas

Tabela 1 – Teste de energia de corte para base de ondas planas (ENCUT) para o GRPR e GROD. . . . .	41
Tabela 2 – Teste de malha de pontos $\mathbf{k}$ para o GRPR e GROD. . . . .	42
Tabela 3 – Teste de convergência eletrônica (EDIFF) para o GRPR e GROD. . . .	42
Tabela 4 – Teste de convergência de força (EDIFFG) para o GRPR e GROD. . . .	43
Tabela 5 – Comparação das propriedades dos substratos com trabalhos da literatura: energia de ligação ( $E_b$ ), momento magnético ( $m_{tot}$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ), energia de vacância ( $E_{vac}$ ), energia de dopagem ( $E_{dop}$ ), energia de adsorção ( $E_{ad}$ ), distância média carbono-heteroátomo ( $d_{C-Het}$ ), e número de coordenação efetivo (ECN) (SOUSA et al., 2022) <sup>1</sup> , (ELIAS et al., 2009) <sup>2</sup> , (ZHU et al., 2020) <sup>3</sup> , (MEHMOOD et al., 2013) <sup>4</sup> . . . . .	46
Tabela 6 – Comparação das propriedades das cinco configurações mais estáveis e não-equivalentes de adsorção para GLY/GRPR. . . . .	50
Tabela 7 – Comparação das propriedades das cinco configurações mais estáveis para o sistema GLY/GRMV. . . . .	52
Tabela 8 – Comparação das propriedades das cinco configurações mais estáveis e não equivalentes para o sistema GLY/GRND. . . . .	53
Tabela 9 – Comparação das propriedades das cinco configurações mais estáveis e não equivalentes para o GLY/GROD. . . . .	55
Tabela 10 – Comparação das propriedades das cinco configurações mais estáveis e não equivalentes para o GLY/GRNA. . . . .	56
Tabela 11 – Comparação das propriedades das cinco configurações mais estáveis e não equivalentes para o GLY/GROA. . . . .	57



# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>11</b>
<b>2.1</b>	<b>Equação de Schrödinger</b>	<b>11</b>
<b>2.2</b>	<b>Problema de Muitos Corpos</b>	<b>13</b>
<b>2.3</b>	<b>Aproximação de Born e Oppenheimer</b>	<b>14</b>
<b>2.4</b>	<b>Teoria do Funcional da Densidade</b>	<b>15</b>
2.4.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	16
<b>2.5</b>	<b>Equações de Kohn-Sham</b>	<b>18</b>
2.5.1	Funcionais de Troca e Correlação	20
<b>2.6</b>	<b>Correções de van der Waals</b>	<b>22</b>
<b>2.7</b>	<b>Funções de base</b>	<b>25</b>
2.7.1	Sistemas periódicos	25
2.7.2	Método PAW	27
<b>2.8</b>	<b>Dinâmica Molecular</b>	<b>33</b>
2.8.1	Termostatos	33
2.8.2	<i>Ab-Initio Molecular Dynamics</i>	34
<b>2.9</b>	<b><i>Vienna Ab-Initio Simulation Package</i></b>	<b>35</b>
<b>2.10</b>	<b>Detalhes Computacionais</b>	<b>36</b>
2.10.1	Parâmetros Computacionais	36
2.10.2	Propriedades energéticas	37
2.10.3	Propriedades Estruturais	40
2.10.4	Testes de Convergência	41
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>45</b>
<b>3.1</b>	<b>Caracterização dos Substratos e da Molécula</b>	<b>45</b>
<b>3.2</b>	<b>Adsorções</b>	<b>48</b>
<b>3.3</b>	<b>Comparação Entre os Substratos</b>	<b>57</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>63</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>67</b>



# 1 Introdução

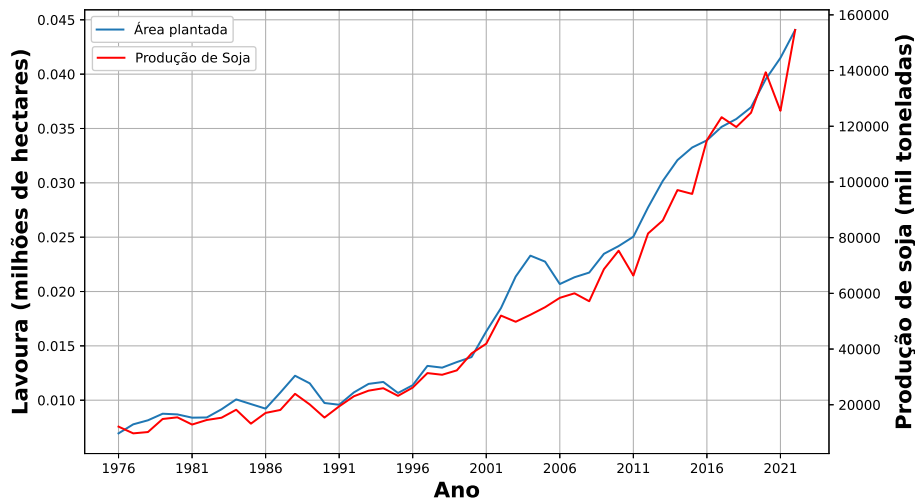
A economia do Brasil é impulsionada pelo setor agrícola. Diversos fatores contribuem para esse cenário, como a extensa área territorial, a regularidade na distribuição das chuvas ao longo do ano, condições de temperatura propícias e disponibilidade de mão de obra (GASQUES; BASTOS; BACCHI, 2008). Com uma área total de 851 milhões de hectares, dos quais aproximadamente 30% são classificados como cultiváveis, o Brasil se destaca como um dos maiores produtores e exportadores de matérias-primas agrícolas, incluindo soja (23 milhões de hectares cultivados), milho (12 milhões de hectares cultivados), cana-de-açúcar (7 milhões de hectares cultivados). No contexto global, o país figura como o terceiro maior exportador e quinto maior produtor agrícola do mundo (OE, 2020).

Apesar da taxa de crescimento populacional global estar diminuindo, o que poderia indicar uma menor demanda no setor, a maior longevidade aliada ao aumento da renda per capita faz com que a população aumente o consumo de alimentos, especialmente o de carne, gerando uma demanda extra para o setor agrícola (FUKASE; MARTIN, 2020; SILVA et al., 2023). Com o setor agrícola pressionado, juntamente com o desenvolvimento tecnológico, pesquisas voltadas para auxiliar o aumento da produção ganharam forte atenção a partir das décadas de 60 e 70, tanto no Brasil quanto no mundo, com a chamada Revolução Verde (CANÇADO et al., 2009). O termo Revolução Verde, cunhado por William Gown em 1966, refere-se a uma revolução baseada no avanço tecnológico, principalmente em avanços na área de biotecnologia para produção de alimentos, seja no desenvolvimento de sementes transgênicas ou ainda através do melhoramento genético convencional (PINGALI, 2012). Na Figura 1, que exibe a evolução do plantio de soja no Brasil, o primeiro grande crescimento a partir da metade dos anos 1990 marca o início da Revolução Verde.

O avanço biotecnológico culminou no desenvolvimento de sementes transgênicas com a finalidade de serem resistentes a agroquímicos o que contribuiu ainda mais para o aumento da produtividade (BENBROOK, 2016). Além disso, surgiram diversos agroquímicos facilitando, assim, o desenvolvimento da cultura alvo. As classes de agroquímicos são divididas em herbicidas (utilizados para o controle de plantas daninhas que podem competir por nutrientes com a cultura alvo), inseticidas (usados para o controle de insetos que prejudicam as plantações) e fungicidas (usados para combater fungos que podem afetar o crescimento e a qualidade das plantas) (USDA, 2005). Podemos observar na Figura 2 o crescimento do uso de agroquímicos no Brasil ao longo da última década.

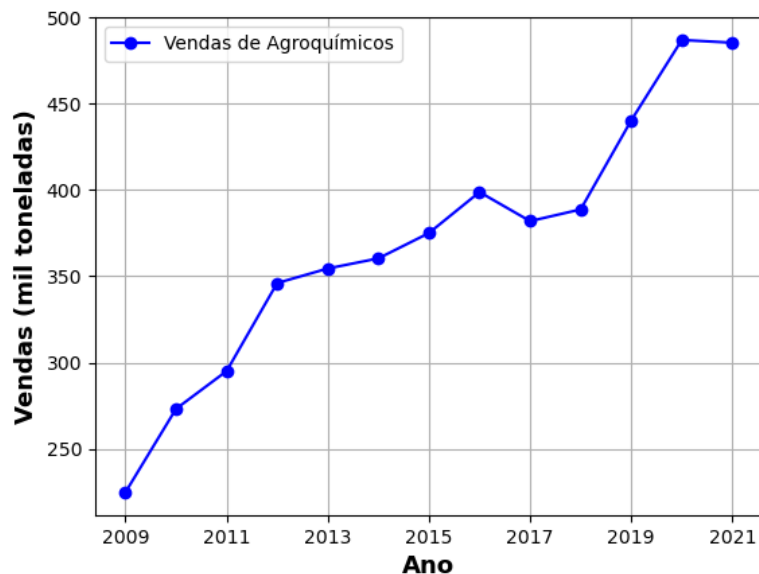
Dentre os muitos agroquímicos existentes, destaca-se o herbicida glifosato (GLY), N-(fosfometil)glicina, descoberto pelo químico suíço Henri Martin em 1950. Logo após sua descoberta, por não apresentar nenhuma aplicação farmacêutica identificada, teve

Figura 1 – Evolução da área cultivada e produção de soja no Brasil, de 1976 a 2022.



Adaptado de (CONAB, 2023).

Figura 2 – Evolução do uso de agroquímicos no Brasil, de 2009 a 2021.



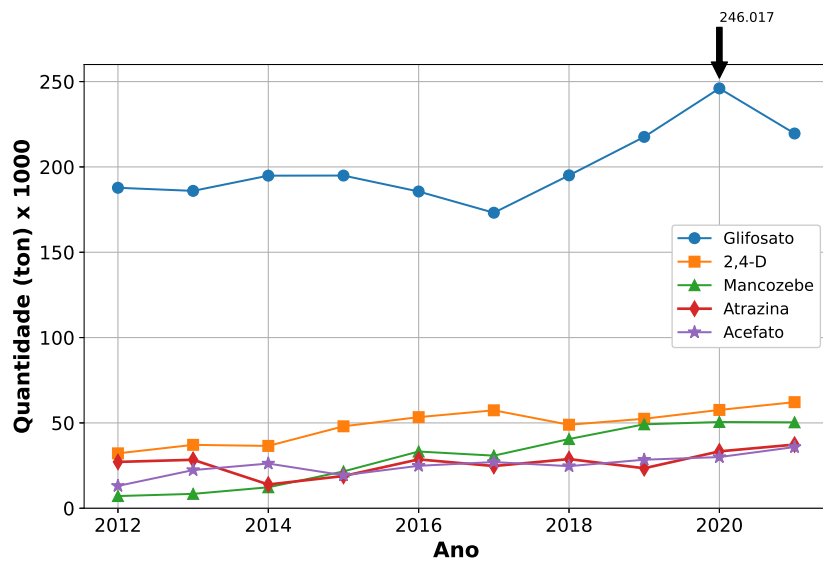
Adaptado de (IBAMA, 2022)

suas amostras vendidas para diversas empresas com a finalidade de serem testadas e de se encontrar possíveis aplicações. Foi um químico da companhia americana multinacional Monsanto, John Franz, o responsável pela identificação da atividade herbicida desse composto, em 1970 (DUKE, 2018). Então, a partir daí, o glifosato teve um papel crucial na revolução verde, sendo o herbicida mais utilizado no mundo, atingindo cerca de 600 a 750 mil toneladas por ano (BENBROOK, 2016; MAGGI et al., 2020), sendo o Brasil o país que mais o utiliza. É inegável a contribuição do glifosato para o aumento da produtividade agrícola (MARTINELLI et al., 2010). Podemos correlacionar, por exemplo,

os dois crescimentos mais abruptos na produção de soja (início da década de 70 e a partir da década de 90) apresentados na Figura 1 com, respectivamente, o início da liberação do uso do glifosato e o início da distribuição e uso de plantas transgênicas conhecidas como *Roundup Ready* (XIA et al., 2019). Tal fato se deu, pois inicialmente o uso do herbicida só podia ser utilizado onde o agricultor desejava aniquilar com toda a vegetação local, devido à não seletividade do mesmo.

Estima-se que mais de seis bilhões de toneladas foram aplicadas globalmente na última década e que a fabricação do pesticidas continua em grande escala em 20 países, onde a venda do mesmo representa cerca de 25% do mercado de pesticida (VILLARREAL-CHIUI et al., 2017). No Brasil, a aplicação de glifosato chega a representar cerca de 70% do uso total de herbicidas no país. Em 2021, por exemplo, houve um pico de mais de 246 mil toneladas utilizadas. Podemos visualizar na Figura 3 uma comparação entre o uso do glifosato e os outros herbicidas mais utilizados no país.

Figura 3 – Quantidade de agrotóxicos utilizados por ano entre os anos de 2012 e 2021.

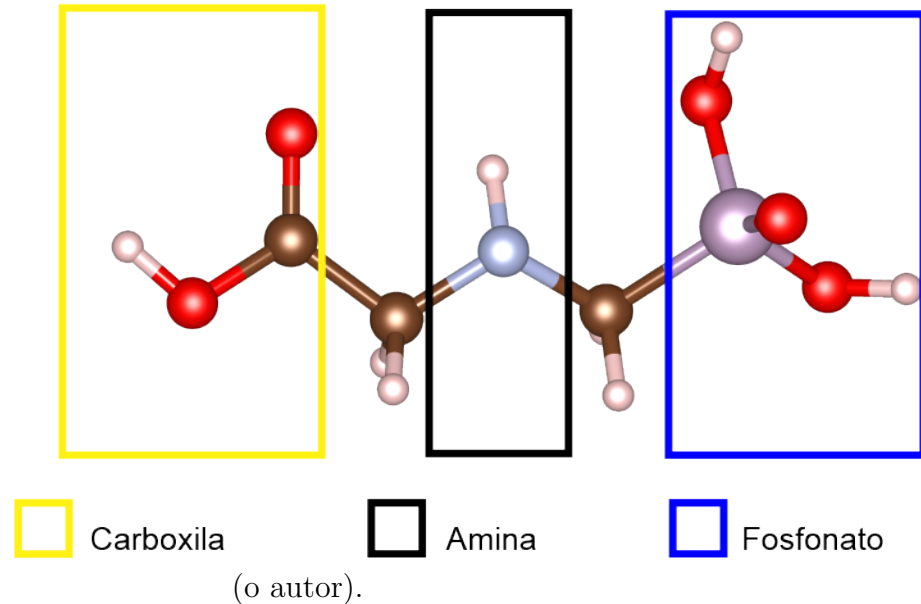


Adaptado de (IBAMA, 2022)

O glifosato ( $C_3H_8NO_5P$ ) é um organofosforado (composto orgânico contendo ligações carbono-fósforo), que apresenta três grupos funcionais, conforme ilustrado na Figura 4: carboxila (grupo orgânico (-COOH) advindo de ácidos carboxílicos), amina (composto orgânico derivado da amônia ( $NH_3$  que substitui parcialmente ou totalmente os átomos de hidrogênio por grupos hidrocarbônicos) e fosfonato (grupo contendo fósforo (-PO(OH)<sub>2</sub>) geralmente solúveis em água) (MAYAKADUWA et al., 2016). Uma característica do GLY que vem dos elétrons dos átomos de oxigênio e nitrogênio é a habilidade de fazer ligações por coordenação com metais ( $M^+$ ), possibilitando a formação de compostos de coordenação estáveis como, por exemplo,  $GLY-Ni^+$ ,  $GLY-Mg^{2+}$ ,  $GLY-Ca^{2+}$ ,  $GLY-Zn^{2+}$  e  $GLY-Fe^{3+}$  (JIANG et al., 2018; SAMUEL et al., 2017; SERRA-CLUSELLAS et al.,

2019).

Figura 4 – Molécula de Glifosato com destaque para seus grupos funcionais.

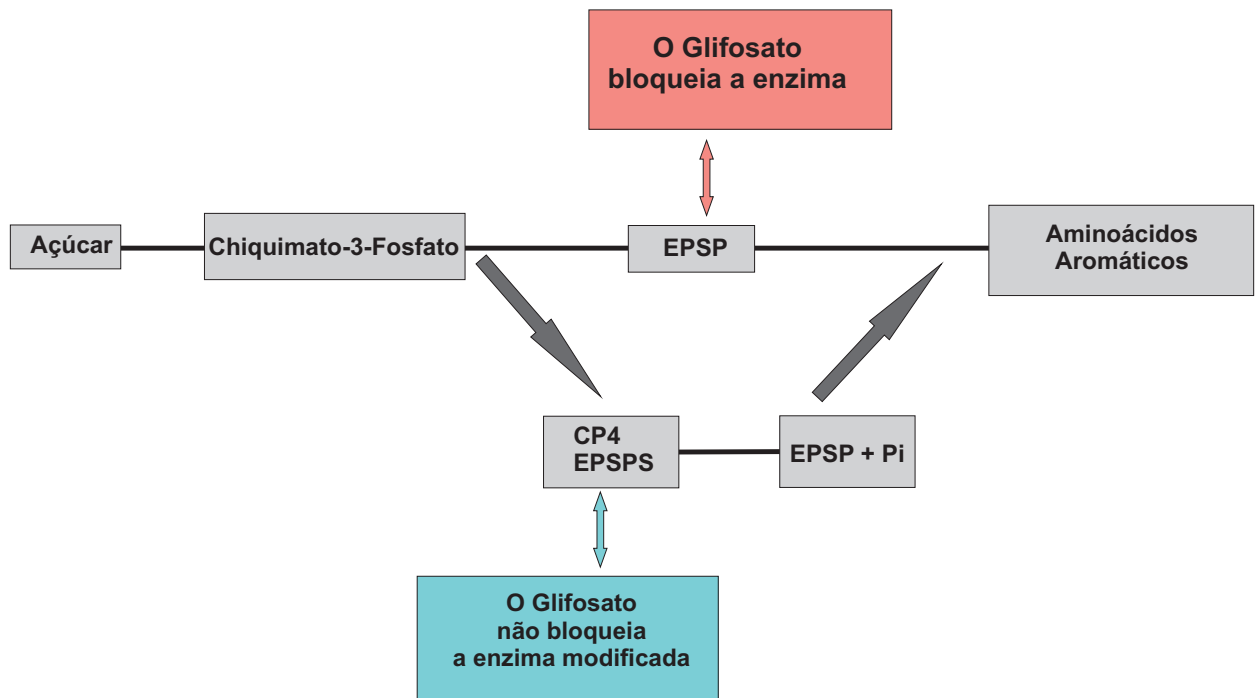


O glifosato atua principalmente inibindo a enzima 5-enolpiruvil-chiquimato-3-fosfato-sintase (EPSPS), a qual é responsável por catalisar a transferência de enolpiruvil do fosfoenolpiruvato (PEP) para chiquimato-3-fosfato (S3P). Esse é um passo fundamental para a síntese de aminoácidos aromáticos, hormônios e outros metabólitos da planta. Como o glifosato é transportado por toda a planta, em questão de poucos dias ou semanas a planta morre (COUTINHO; MAZO, 2005). Na Figura 5 podemos ver como plantas transgênicas contornam a inibição da EPSPS para posterior síntese de aminoácidos (DILL, 2005).

O uso em larga escala do glifosato traz questionamentos acerca dos possíveis impactos que o mesmo pode causar (SOLOMON; THOMPSON, 2003), havendo incontestavelmente a necessidade de estudos a fim de elucidar suas consequências em longo e médio prazo e os possíveis prejuízos. Primeiramente, podemos correlacionar o uso exacerbado de glifosato ao surgimento de plantas daninhas resistentes ao herbicida (BRADSHAW et al., 1997), problemas na fauna e na flora, além de casos de intoxicações (KNISS, 2017). Por apresentar uma alta capacidade de sorção (absorção + adsorção) no solo, interagindo com os ambientes químicos de diferentes formas como: interações do tipo van der Waals, interações iônicas, ligações de hidrogênio e ligações covalentes com os óxidos metálicos presentes no solo. Quando depositado no solo, o glifosato pode se degradar rapidamente, se ligar fortemente com minerais presentes no solo apresentando uma longa meia-vida (YANG et al., 2018; SHEALS; SJÖBERG; PERSSON, 2002), ou ainda sofrer lixiviação migrando do solo para ambientes aquáticos, vindo a contaminar até mesmo reservas aquáticas subterrâneas, podendo ocasionar também danos à biota aquática (SOLOMON;



Figura 5 – Representação da estratégia utilizada para a criação de culturas resistentes ao glifosato.



Adaptado de (DILL, 2005).

THOMPSON, 2003; BRUGGEN et al., 2018).

Existe na literatura uma ampla e crescente discussão no que diz respeito a possíveis efeitos relacionados à toxicidade do glifosato e de seu principal metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA) (MUÑOZ et al., 2023). Vários trabalhos abordam os potenciais riscos à saúde humana podendo, mesmo em baixas doses, causar efeitos mutagênicos, genotípicos e carcinogênicos (MESNAGE et al., 2015), podendo vir a causar até mesmo morte quando em sobredose. Em julho de 2015 a Agência Nacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) classificou o glifosato como provavelmente cancerígeno para humanos, classificação no grupo 2A, que é a segunda classe mais alta em níveis de risco. Esta classificação levou a um crescente número de estudos a cerca do glifosato e sua toxicidade e, principalmente, relacionado a possíveis efeitos carcinogênicos. Onde, um dos mecanismos que o glifosato pode causar genotoxicidade é a produção de espécies reativas de oxigênio (EROs), por exemplo peróxido de hidrogênio, radicais hidroxilas, radical superóxido. Normalmente eles são formados como subprodutos do metabolismo celular e a partir de exposição à poluição, radiação e produtos químicos (JUAN et al., 2021). Alguns estudos relataram que o glifosato, através do comprometimento da função mitocondrial pode vir a induzir a produção de EROs em células humanas (MARTÍNEZ et al., 2020; LU et al., 2022), além de que o glifosato também inibe enzimas antioxidantes que são essenciais para a desintoxicação das EROs e no equilíbrio redox celular, causando estresse oxidativo (WANG et al., 2022).

Há ainda relação da exposição ao glifosato associada a diversos distúrbios como, por exemplo, o estudo realizado por (AITBALI et al., 2018) que correlacionou a exposição ao pesticida à depressão e ansiedade em ratos. Outros estudos correlacionam o pesticida à infertilidade e deformidade em suínos (KRÜGER et al., 2014). Além ainda, de danos renais e efeitos neurológicos como transtorno de déficit de atenção e hiperatividade (TDAH), autismo, Alzheimer e Parkinson (RUEDA-RUZAFÁ et al., 2019; BRUGGEN et al., 2018), onde os autores indicam que todos estes efeitos adversos podem ser consequência de problemas relacionado à disbiose intestinal.

Muñoz et al. (2023) escreveram um trabalho de revisão sobre a ocorrência e exposição do glifosato no meio ambiente diretamente relacionado com o impacto nos seres humanos. Apesar de sua pressão de vapor ser baixa, o que reduz a vaporização, o glifosato pode ser transportado pelo ar devido à gotículas que evaporam e são carregadas pelo vento e, devido à sua alta solubilidade, pode ser facilmente dissolvido em gotas de orvalho em ambientes com alta umidade, considerando a atmosfera um vetor de propagação do pesticida, seja em escala local e também global (TZANETOU; KARASALI, 2020). Apesar de o glifosato se ligar fortemente aos óxidos metálicos presentes no solo, o que propicia um acúmulo principalmente nas camadas superiores, o glifosato ainda é detectado em águas de escoamento até 4 meses após sua pulverização e a persistência do mesmo está diretamente relacionada à composição do solo (KISSANE; SHEPHARD, 2017).

O glifosato é um contaminante emergente, sendo assim, a contaminação da hidrosfera é uma questão ambiental muito preocupante, visto que a partir das rotas aquáticas o pesticida pode se espalhar e contaminar diferentes tipos de ambientes e seres vivos. Inúmeros artigos relatam encontrar resíduos de glifosato e AMPA até mesmo em águas subterrâneas (MAQUEDA et al., 2017). Como consequência da contaminação da água, o glifosato também foi detectado em alimentos, o que aumenta ainda mais a preocupação com a saúde humana. Um estudo realizado pela Agência Canadense de Inspeção de Alimentos identificou glifosato em 29,7% de suas amostras (SOUTHERN, 2017). Há estudos também que relatam a detecção de glifosato em seres humanos, em que a principal via de exposição foi a alimentação e que os níveis mais altos foram encontrados em países em desenvolvimento, como o Brasil, onde cerca de 1-6% de glifosato ingerido é excretado inalterado na urina. Porém, estudos relatam também a detecção de glifosato em outras matrizes biológicas como: cabelo (ALAVANJA et al., 1996), plasma (CELLIER et al., 2022), soro do cordão umbilical (KONGTIP et al., 2017) e leite materno (CAMICCIA et al., 2022).

Em suma, o glifosato, por se tratar de uma molécula pequena e polar, é altamente solúvel em água e seu uso exacerbado pode ocasionar impactos ambientais enormes, pois a contaminação de água por glifosato faz com que ele seja facilmente acumulado ao longo da cadeia alimentar (BØHN; MILLSTONE, 2019; BAI; OGBOURNE, 2016). Desta

---

maneira, é de grande valia a busca de materiais e métodos que atuem no sentido de monitoramento/detecção e remoção do glifosato.

Esses processos de detecção usualmente têm como foco o monitoramento e a verificação dos níveis aceitáveis da molécula no ambiente e em amostras biológicas, buscando também identificar possíveis contaminações e efeitos tóxicos advindos do acúmulo residual (KRÜGER et al., 2014). Existem diversos métodos analíticos com essa finalidade, porém, muitos desses métodos são de difícil uso em campo e apresentam um custo elevado. Em superfícies, minerais ou no solo a remoção do glifosato vem sendo estudada utilizando processos de oxidação (CECILIA; MAGGI, 2018), adsorção (MAYAKADUWA et al., 2016), degradação por fotocatalise (KONGSONG et al., 2014) e biodegradação (YU et al., 2015). E, se tratando de remoção na água, algumas outras técnicas se destacam, as cromatografias, por exemplo, são muito utilizadas para a detecção molecular, como a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e detecção direta por ultra-violeta (UV) (BURNS; COLLABORATORS., 2020), cromatografia em fase gasosa (HU; CHEN; LI, 2008) e cromatografia de íons (IBÁÑEZ et al., 2005). Espalhamento Raman (TORUL; BOYACI; TAMER, 2010), ressonância magnética nuclear (CARTIGNY et al., 2004), sensores quimioluminescentes (ZHAO et al., 2011) e ressonância plasmônica de superfície são outros exemplos de métodos que podem ser utilizados para a detecção de compostos.

Todavia, todos estes métodos supracitados são de alto custo e executados em ambientes controlados (não permitindo o uso em campo). Nesse sentido, métodos que usam a adsorção (NAGHDI et al., 2023) como, por exemplo, métodos amperométricos e voltamétricos de detecção têm recebido muita atenção nos últimos anos, devido à praticidade e possibilidade de uso *in loco*. Songa et al. (2009) conseguiram utilizar um eletrodo de ouro para detecção tanto do glifosato quanto do AMPA, já Gil et al. (2013) utilizaram eletrodos de ródio, cobalto e cobre para prever concentração de GLY.

Para a detecção utilizando métodos eletroquímicos é necessário que o analito seja eletroativo, o que não ocorre com o glifosato, visto que o mesmo não sofre reação redox no intervalo de potencial estudado, fazendo com que não seja possível detectá-lo voltametricamente (TEÓFILO et al., 2004). A fim de remediar a baixa eletroatividade do glifosato na faixa de potenciais acessíveis utilizando eletrodos convencionais (PINTADO et al., 2012), é possível realizar modificações na superfície dos eletrodos, tratamento das amostras ou, ainda, via detecção indireta pela formação de compostos de coordenação, fazendo uso de eletrodos de carbono combinados com, por exemplo, metais de transição (NOORI; MORTENSEN; GETO, 2020; PINTADO et al., 2012). Sistemas baseados em grafeno para a adsorção de glifosato, seja ele puro (*pristine*) ou funcionalizados, podem ser interessantes para possibilitar o processo de sensoriamento e detecção (GERBER; SERP, 2019).

Experimentalmente, a adsorção do GLY em materiais baseados em carbono ocorre

normalmente em pH baixo, com o grupo fosfonato protonado, constituindo um eletrófilo forte. O GLY pode vir a interagir com os grupos aromáticos do adsorvente, caracterizando uma quimissorção, porém, outros tipos de interações também podem ocorrer (IGHALO et al., 2021). Nanomateriais aparecem como candidatos promissores para adsorção devido a sua alta reatividade e seletividade química (DIEL et al., 2021), e dentre os nanomateriais destaca-se o grafeno (LEÃO; BORDIN; MATOS, 2023; KÖHLER et al., 2021).

O grafeno é um material 2D que consiste em uma rede hexagonal de carbono com hibridização  $sp^2$ , o qual foi isolado pela primeira vez em 2004 por Konstatin Novoselov e Andre Geim (GEIM; NOVOSELOV, 2007) e, desde então, vem sendo utilizado para as mais diversas aplicações. Como podemos ver na Figura 6 as ligações carbono-carbono tem comprimento em torno de  $1,42 \text{ \AA}$ , essa rede hexagonal é gerada pelos vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  que formam um ângulo de  $60^\circ$  entre si, sendo escritos como:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} + \frac{a}{2}\hat{y}, \quad (1.1)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{x} - \frac{a}{2}\hat{y}. \quad (1.2)$$

Já no espaço recíproco a rede do grafeno é gerada pelos vetores  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$ , que se relacionam com os vetores da rede do espaço real pela equação:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (1.3)$$

onde  $\delta_{ij}$  é a delta de Kronecker. Substituindo os vetores reais na Eq. (1.3), obtemos os vetores da rede recíproca que fazem um ângulo de  $120^\circ$  entre si:

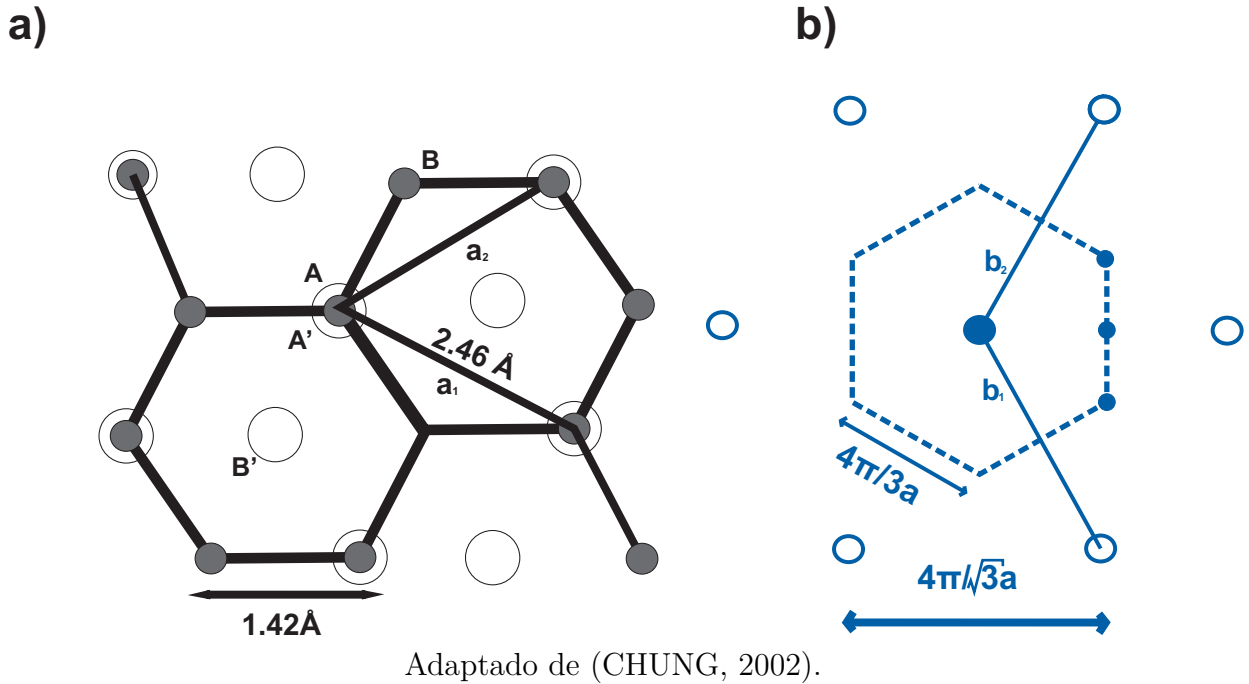
$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{x} + \frac{2\pi}{a}\hat{y}, \quad (1.4)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{x} - \frac{2\pi}{a}\hat{y}. \quad (1.5)$$

Na estrutura do grafeno *pristine* (puro), as ligações  $\sigma$  das interações dos átomos de carbono originam uma banda eletrônica  $\sigma$ , que é totalmente preenchida e está diretamente relacionada à energia de ligação do material e é responsável pelas principais propriedades. Enquanto os orbitais p são semipreenchidos, formando ligações  $\pi$  ao longo da folha, fazendo com que o grafeno tenha excelente condutividade elétrica (CHOI; LEE, 2011).

Adicionar heteroátomos ao grafeno, funcionalizando-o, é uma técnica que vem sendo bastante utilizada com a finalidade de combinar as propriedades dos dois sistemas, onde o suporte de grafeno é responsável por garantir a estabilidade do sistema, enquanto os heteroátomos dopados ou adsorvidos incrementam a atividade catalítica, criando sítios propícios à adsorção (KRASHENINNIKOV et al., 2009). Na literatura temos muitos

Figura 6 – a) Estrutura do grafeno com seus vetores geradores no espaço real. b) Estrutura do grafeno no espaço recíproco com os pontos de simetria.



trabalhos que focam em combinar o grafeno com nanopartículas magnéticas, onde este tipo de material viabiliza processos de separação de fases e separação magnética (WANG et al., 2011; YAMAGUCHI; BERGAMASCO; HAMOUDI, 2016; MARIN et al., 2019). Essa dopagem do grafeno consiste na adição do grafeno, ou mais comumente óxido de grafeno, a uma solução metálica concentrada (e.g.,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{5+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ) (MARIN et al., 2019; YANG et al., 2017). Resultados presentes na literatura indicam que os derivados do grafeno apresentam êxito na capacidade de aumentar o poder de adsorção do substrato e conseqüentemente aumentar a possibilidade de remoção e/ou detecção via composto de coordenação.

Li et al. (2021) realizaram um estudo teórico-computacional via Teoria do Funcional da Densidade (DFT) analisando o efeito de dopantes (Ti-, V-, Cr-, B-, Ca-, N-, Cu-, O-, Pt- e Pd-) no processo de adsorção do GLY em substratos baseados em grafeno, onde consideraram três sítios de interação (*top*, *bridge* e *hollow*). Os autores relataram uma preferência de adsorção em sítio top com as dopagens de Ca-, O- e Pd- sendo mais favoráveis, porém todos os dopantes potencializaram a adsorção e o sítio mais ativo no processo da adsorção foi o grupo fosfonato do GLY, por fim o autor ainda sugere que Cu-, O- e Pd- podem ser excelentes candidatos para a adsorção do GLY.

Mandeep, Gulati e Kakkar (2020) também realizaram um estudo modificando o grafeno para adsorção de GLY, os autores partiram do grafeno dopado com nitrogênio do tipo piridina seguida de adsorção de nanoclusters de quatro átomos de cobre e platina ( $\text{Cu}_4$ ,  $\text{Cu}_3\text{Pt}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Pt}_2$ ,  $\text{CuPt}_3$  e  $\text{Pt}_4$ ) onde os resultados indicaram o aumento da reatividade

do sistema substrato-cluster no processo de adsorção do GLY o sistema que apresentou maior afinidade sistema-GLY foi o com o cluster de  $\text{Pt}_3\text{Cu}$  onde o GLY realiza ligações com as duas espécies atômicas presentes no cluster.

Existem também outros trabalhos que mostram a eficiência do grafeno para adsorção de GLY, no entanto ainda carecem de uma maior investigação. Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo o estudo computacional do grafeno e grafeno funcionalizado interagindo com o glifosato, de maneira que possamos avançar no entendimento do processo de adsorção, possibilitando que verifiquemos importantes questões relacionadas à interação atômica dos sistemas. Objetivamos também compreender como a alteração na estrutura do grafeno, como criação de vacâncias, dopagens ou adsorções de átomos únicos, podem vir a proporcionar uma ativação do grafeno para sensoriamento, ou ainda, um possível agente de remoção de GLY.

## 2 Metodologia

Um dos objetivos da Física da Matéria Condensada Teórica é investigar sistemas com muitos corpos interagentes, utilizando a mecânica quântica para tal. No entanto, não é possível tratar esses sistemas com exatidão e, por isso, é necessário fazer aproximações. Neste capítulo, será apresentada toda a metodologia utilizada nesta dissertação de mestrado para a obtenção dos resultados.

### 2.1 Equação de Schrödinger

A mecânica quântica revolucionou nossa compreensão da natureza. O que começou como uma tentativa de resolver problemas específicos, como a radiação de corpo negro, o efeito fotoelétrico e o átomo de Bohr, por exemplo, acabou por introduzir a ideia de discretização de energia e a natureza probabilística em fenômenos físicos. Isso marcou o início ao que seria uma nova área da física. Em 1926, Erwin Schrödinger propôs uma equação diferencial capaz de descrever a dinâmica quântica e o estado quântico de um sistema. Essa equação se tornou um dos pilares da mecânica quântica e ficou conhecida como **equação de Schrödinger** (SAKURAI; COMMINS, 1995).

A equação de Schrödinger pode ser escrita como:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.1)$$

onde na Eq. (2.1)  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  representa a função de onda,  $V(\mathbf{r})$  é a energia potencial associada à interação do sistema,  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida<sup>1</sup> e  $\nabla^2$  é o operador Laplaciano.

Utilizando a técnica de separação de variáveis, devido ao fato de considerarmos o potencial como independente do tempo, podemos separar a parte temporal da parte espacial, resultando em:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})T(t). \quad (2.2)$$

Reescrevendo a Eq. (2.1), obtemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r})T(t) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})T(t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r})T(t)}{\partial t}. \quad (2.3)$$

Dividindo ambos os lados por  $\psi(\mathbf{r})T(t)$ , obtemos:

---

<sup>1</sup> Onde  $\hbar$  é a razão de  $h$  sobre  $2\pi$ , sendo  $h \approx 6,626 \times 10^{-34} J \cdot s$ .

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) = i\hbar \frac{1}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t}. \quad (2.4)$$

Podemos notar que a parte da esquerda depende exclusivamente de  $\mathbf{r}$  e o lado direito exclusivamente de  $t$ . Logo, é possível afirmar que ambos os lados devem ser iguais a uma constante  $k$ , originando duas equações:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(r)} \nabla^2 \psi(r) + V(r) = k, \quad (2.5)$$

$$i\hbar \frac{1}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = k. \quad (2.6)$$

Resolvendo a Eq. (2.6), que é uma equação diferencial ordinária de primeira ordem, obtemos:

$$\frac{dT(t)}{T(t)} = \frac{k}{i\hbar} dt, \quad (2.7)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{dT(t)}{T(t)} = \frac{k}{i\hbar} \int dt, \quad (2.8)$$

$$\ln T - \ln T_0 = \frac{-ik}{\hbar} t, \quad (2.9)$$

$$T = Ae^{\frac{-ikt}{\hbar}}. \quad (2.10)$$

Analisando a dimensão de  $k$  podemos perceber que:

$$\left( \frac{ik}{\hbar} t \right) = \frac{1}{[J.s]} [s], \quad (2.11)$$

logo,  $k$  é a energia associada ao sistema. Podemos então reescrever a Eq. (2.5) da forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(r)} \nabla^2 \psi(r) + V(r) = E. \quad (2.12)$$

Multiplicando por  $\psi(r)$  e colocando  $\psi(r)$  em evidência, chegamos em:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r). \quad (2.13)$$

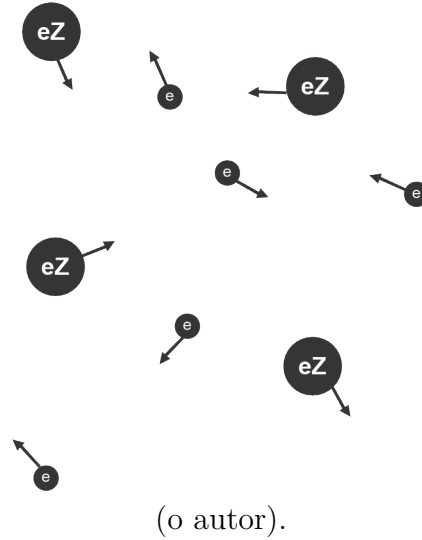
que é a equação de Schrödinger independente do tempo.



## 2.2 Problema de Muitos Corpos

Para descrever um sistema de muitos corpos, podemos representá-lo como um sistema composto por  $M$  núcleos de coordenadas  $\{\mathbf{R}_\alpha\} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$  e  $N$  elétrons de coordenadas  $\{\mathbf{r}_i\} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ , conforme podemos ver na Figura 7.

Figura 7 – Representação do problema de muitos corpos onde  $eZ$  representa a carga de cada um dos núcleos de coordenada  $\mathbf{R}$ , e  $e$  representa a carga de cada um dos elétrons de coordenada  $\mathbf{r}$ .



O Hamiltoniano  $\hat{H}$  que descreve as interações do sistema pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \hat{T}_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + \hat{T}_e(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{V}_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) + \hat{V}_{e-e}(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{V}_{n-n}(\{\mathbf{R}_\alpha\}). \quad (2.14)$$

O primeiro termo do Hamiltoniano,  $\hat{T}_n(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ , é a energia cinética dos núcleos que é escrita como:

$$\hat{T}_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \sum_{\alpha=1}^M \frac{(-i\hbar\nabla_{\mathbf{R}_\alpha})^2}{2M_\alpha}, \quad (2.15)$$

onde  $M_\alpha$  é a massa nuclear do  $\alpha$ -ésimo núcleo e  $\nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2$  é o operador Laplaciano. Já o segundo termo é:

$$\hat{T}_e(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{(-i\hbar\nabla_{\mathbf{r}_i})^2}{2m_i}, \quad (2.16)$$

onde  $m_i$  é a massa do  $i$ -ésimo elétron. O terceiro termo é o potencial núcleo-elétron, descrito por:

$$\hat{V}_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}. \quad (2.17)$$

O quarto termo é o potencial elétron-elétron:

$$\hat{V}_{e-e}(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j=1;i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.18)$$

O quinto termo representa o potencial núcleo-núcleo:

$$\hat{V}_{n-n}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha,\beta=1;\alpha \neq \beta}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \quad (2.19)$$

A fim de facilitar as demonstrações, a partir daqui utilizaremos unidades atômicas<sup>2</sup>, o sistema eletrostático gaussiano também será utilizado (BORN; HEISENBERG, 1985)<sup>3</sup>.

## 2.3 Aproximação de Born e Oppenheimer

Como ilustrado na Eq. (2.17), o movimento dos núcleos e dos elétrons estão acoplados. Entretanto, dado que o núcleo atômico é muito mais massivo que os elétrons ( $\frac{M_\alpha}{m_i} = 1836, 1$ ), podemos afirmar que a velocidade dos elétrons é bem maior que a dos núcleos (PIOTROWSKI et al., 2012). Logo, é possível considerar que os elétrons reagem instantaneamente ao movimento dos núcleos, a partir desta aproximação adiabática podemos desacoplar o movimento eletrônico do nuclear, considerando os núcleos fixos, essa aproximação é conhecida como aproximação de Born e Oppenheimer (BORN; HEISENBERG, 1985).

Com esta aproximação, o operador de energia cinética dos núcleos se anula e o potencial núcleo-núcleo, representado por  $\hat{V}_{nn}$ , se torna constante. Desta maneira, podemos reescrever a função de onda como:

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \phi(\{\mathbf{R}_\alpha\})\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\}), \quad (2.20)$$

onde  $\phi(\{\mathbf{R}_\alpha\})$  é a função de onda nuclear (com os núcleos fixos) e  $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\})$  é a função de onda eletrônica, onde  $\{\mathbf{R}'_\alpha\}$  possuem dependência paramétrica para a interação entre os elétrons e os núcleos. Consequentemente, o Hamiltoniano de muitos corpos pode ser expresso como:

$$\hat{H}\phi(\{\mathbf{R}_\alpha\})\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\}) = E\phi(\{\mathbf{R}_\alpha\})\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\}). \quad (2.21)$$

<sup>2</sup> Onde 1 bohr = 0,529177 Å, 1 Hartree = 2 Rydberg (sendo -1 Rydberg a energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio), o módulo da carga do elétron, da massa do elétron e a constante de Planck são iguais a 1.

<sup>3</sup> Onde  $4\pi\epsilon_0 = 1$ .

Utilizando a técnica de separação de variáveis, reescrevemos o Hamiltoniano como:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n, \quad (2.22)$$

onde  $\hat{H}_e$  corresponde a parte eletrônica e  $\hat{H}_n$  à parte nuclear. Naturalmente, podemos inferir que a energia total também pode ser decomposta da mesma forma, resultando em:

$$E = E_e + E_n. \quad (2.23)$$

Assim, obtemos duas equações que descrevem os movimentos eletrônico e nuclear:

$$\hat{H}_e \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\}) = E_e \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\}), \quad (2.24)$$

$$\hat{H}_n \phi(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_n \phi(\{\mathbf{R}_\alpha\}). \quad (2.25)$$

Para a parte eletrônica, visto que os núcleos são fixos, a energia cinética nuclear é desconsiderada e o termo de interação núcleo-núcleo torna-se constante. Com isso, podemos descrever o que chamamos de Hamiltoniano eletrônico, onde:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e}. \quad (2.26)$$

É importante ressaltar que resolver analiticamente a equação de Schrödinger para sistemas de muitos elétrons interagentes é uma tarefa impossível. No entanto, existem várias metodologias para a resolução do problema de estrutura eletrônica. Podemos separar estas metodologias em duas classes: uma que é baseada na função de onda, tendo como representante o método de Hartree-Fock (HARTREE, 1928; SLATER, 1951), e outra que é baseada na densidade eletrônica, através da Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *Density Functional Theory-DFT*) proposta por Hohenberg e Kohn (HOHEMBERG; KOHN, 1964).

## 2.4 Teoria do Funcional da Densidade

Thomas e Fermi (THOMAS, 1927; FERMI, 1928) propuseram, de maneira independente, um método inovador para resolver problemas de estrutura eletrônica. Eles se basearam no modelo de Fermi-Dirac para um gás de elétrons livres, buscando calcular a energia total do sistema como um funcional da densidade eletrônica (KOHANOFF, 2006). Embora tenha obtido êxito ao considerar a densidade como variável chave para resolução do problema, o método de Thomas e Fermi falha em descrever ligações químicas. Apresentando um tratamento impreciso da energia cinética (termo de maior contribuição no Hamiltoniano eletrônico), além de tratar de forma muito simplificada a descrição da interação elétron-elétron (não considerando efeitos de troca e correlação). Posteriormente,

a ideia de utilizar a densidade como variável chave foi retomada a partir do trabalho de Hohenberg e Kohn (1964), com o estabelecimento de dois teoremas que fundamentam toda a DFT.

### 2.4.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

#### Teorema 1

*Existe uma correspondência unívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental e o potencial externo. Posto isso, a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica.*

Para demonstrar esse teorema podemos supor que dois potenciais externos diferentes  $V_{ext}(\mathbf{r})$  e  $V'_{ext}(\mathbf{r})$  levam à mesma densidade  $\rho(\mathbf{r})$  do estado fundamental, como os dois Hamiltonianos diferem apenas pelo potencial externo, temos que:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.27)$$

$$\hat{H}' = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}. \quad (2.28)$$

Consequentemente, as energias do estado fundamental correspondentes são dadas como:

$$E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (2.29)$$

$$E'_0 = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext} | \psi' \rangle. \quad (2.30)$$

Usando o princípio variacional podemos escrever:

$$E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle, \quad (2.31)$$

onde,

$$E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle, \quad (2.32)$$

podemos reescrever o lado direito da equação como:

$$\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] d\mathbf{r}, \quad (2.33)$$

substituindo, temos que:

$$E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] d\mathbf{r}, \quad (2.34)$$

ainda temos:

$$E'_0 < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle, \quad (2.35)$$

daí:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi' | \hat{H}' - \hat{H} | \psi' \rangle = E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] d\mathbf{r}, \quad (2.36)$$

Portanto, podemos chegar nas equações:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] d\mathbf{r}, \quad (2.37)$$

e,

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] d\mathbf{r}. \quad (2.38)$$

Somando as equações,

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (2.39)$$

o que é um absurdo. Com isso, podemos concluir que não é possível que exista dois potenciais externos diferentes que correspondam a mesma densidade eletrônica, provando a univocidade entre a densidade eletrônica e o potencial externo.

#### Teorema 2

*Pode-se definir um funcional universal para a energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$ , válido para qualquer potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , onde a partir do princípio variacional, essa energia é mínima para a densidade correta  $\rho_0(\mathbf{r})$ .*

Podemos escrever o funcional de energia total como:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.40)$$

onde  $\hat{T}$  é a energia cinética,  $\hat{V}$  é o potencial de interação elétron-elétron, estes dois termos somados dão origem ao funcional universal da densidade, definido como  $F_{HK}$ , que é um termo geral para todos os sistemas de estrutura eletrônica. O termo  $\hat{V}_{ext}$  descreve a contribuição do potencial externo e é o termo que caracteriza o sistema estudado.

Vamos verificar a validade do segundo teorema, provando que o funcional da energia total atinge seu valor mínimo (estado fundamental) para a densidade correta. Antes disso, cabe enfatizar que o número de partículas é conservado, ou seja, a condição  $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$  deve ser obedecida. Logo,

$$E[\rho_0] = \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{V} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle, \quad (2.41)$$

onde  $\psi_0$  é a função de onda do estado fundamental, sendo assim,  $\rho_0$  é a densidade do estado fundamental e determina a função de onda  $\psi_0$ . Da mesma forma,  $\rho$  determina a função de onda  $\psi$ , logo, podemos estabelecer a relação,

$$E_0[\psi_0] < E[\psi], \quad (2.42)$$

ou seja,

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{V} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (2.43)$$

assim temos que,

$$F_{HK}[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle < F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (2.44)$$

daí,

$$E_0[\rho_0] < E[\rho], \quad (2.45)$$

logo, se  $\rho_0$  é a densidade correta,  $E_0[\rho_0]$  é mínima no estado fundamental, provando a validade do segundo teorema.

## 2.5 Equações de Kohn-Sham

Com o estabelecimento dos teoremas de HK, em princípio, seria possível realizar o cálculo dos observáveis do sistema, visto que todos são funcionais da densidade do estado fundamental. Porém, os teoremas não estabelecem a forma de determinar na prática a densidade do estado fundamental, ou seja, não é mostrada a forma do funcional de  $F_{HK}[\rho]$ . Um ano após o estabelecimento dos teoremas, Kohn e Sham (KS) propuseram uma maneira de resolver o problema de estrutura eletrônica, fazendo uma aproximação usando de um sistema equivalente de partículas não-interagentes para a energia cinética, levando em consideração também efeitos de troca e correlação (KOHN; SHAM, 1965).

No método proposto por KS a energia cinética  $E[\rho]$  é dividida em duas partes, a energia cinética de um gás de partículas não-interagentes  $T_S[\rho]$  e a energia de correlação dinâmica  $V_c[\rho]$ , que é a parte da energia que corresponde à interação eletrônica e fará parte da energia de correlação  $E_c[\rho]$ . O potencial de interação elétron-elétron  $V[\rho]$  é dividido também em duas partes, a interação Coulombiana entre os elétrons,  $V_H[\rho]$  que também é conhecido como potencial de Hartree, e a interação advinda de efeitos de troca,  $V_x[\rho]$ . Desta forma, o funcional universal pode ser reescrito como:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V[\rho] = T_S[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.46)$$

onde o termo  $E_{xc}[\rho]$  é chamado de energia de troca e correlação e contém todas as contribuições energéticas que não são incluídas explicitamente: (i) a energia de troca, (ii) a energia de correlação, (iii) parte da energia cinética (a parte desconsiderada ao passar de um sistema interagente para um não-interagente) e (iv) a parte que corrige a auto-interação, introduzida pelo potencial Coulombiano clássico (PIOTROWSKI et al., 2012).

A energia total pode ser definida como:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.47)$$

o potencial de Hartree é dado por,

$$V_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (2.48)$$

e, de forma geral, podemos definir o funcional de troca e correlação como:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})[\epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho)]d\mathbf{r}, \quad (2.49)$$

onde  $\epsilon_x(\rho)$  e  $\epsilon_c(\rho)$  são as energias de troca e correlação por partícula. Este funcional, especificamente, será abordado na próxima seção. Podemos definir  $T_S[\rho]$  como:

$$T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \psi_i^*(\mathbf{r})\nabla^2\psi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.50)$$

onde os orbitais  $\psi_i(\mathbf{r})$  são funcionais de  $\rho$ , fazendo com que  $T_S$  seja um funcional implícito da densidade, com dependência sobre os orbitais ocupados que, por sua vez, dependem da densidade. Estes orbitais de partícula única são chamados de orbitais de KS e devem obedecer ao vínculo de ortonormalidade:

$$\int (\psi_i(\mathbf{r}))^*\psi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij}, \quad (2.51)$$

que é o vínculo de conservação do número de partículas,  $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ . Considerando isso, podemos aplicar o princípio variacional:

$$\delta\left(E[\rho] - \mu\left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N\right]\right) = 0, \quad (2.52)$$

logo, temos que,

$$\int \delta\rho\left\{\frac{\delta T_S}{\delta\rho} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) - \mu\right\}d\mathbf{r} = 0, \quad (2.53)$$

daí, obtemos:

$$\mu = \frac{\delta T_S}{\delta\rho} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.54)$$

onde temos que o último termo corresponde ao potencial de troca e correlação, podendo ser escrito como:

$$V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho}. \quad (2.55)$$

Podemos ainda definir um potencial efetivo de KS,  $V_{eff}^{KS}$ , o qual é composto pelo potencial de Hartree, o potencial de troca e correlação e o potencial externo,

$$V_{eff}^{KS} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + V_{ext}(\mathbf{r}). \quad (2.56)$$

Resolver a equação (2.53) é análogo à resolução da equação de Schrödinger de partícula única, ou seja:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^{KS}\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.57)$$

onde  $\psi_i(\mathbf{r})$  são os orbitais de KS, a partir dos quais podemos escrever a densidade em função dos orbitais:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.58)$$

Como já explicitado, as equações de KS transformam um problema de muitas partículas em um conjunto de equações de partícula única, que são mais fáceis de serem resolvidas quando comparadas a equação de Schrödinger. A DFT é uma teoria exata se a forma exata dos funcionais de troca e correlação for conhecida. Neste sentido, várias aproximações foram desenvolvidas ao longo dos anos, a primeira delas é a aproximação da densidade local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*) (KOHN; SHAM, 1965) que faz uso da densidade uniforme do gás homogêneo de elétrons para calcular a energia de troca e correlação. Posteriormente, uma evolução para essa aproximação foi criada, incluindo semi-localidade, que é a aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*) (PERDEW et al., 1992). A descrição matemática dos funcionais supracitados será apresentada na próxima seção.

### 2.5.1 Funcionais de Troca e Correlação

Como evidenciado anteriormente, o funcional de troca e correlação é o principal percalço na DFT, principalmente no desenvolvimento do ciclo autoconsistente, visto que o mesmo não tem uma forma exata, dificultando a determinação da energia total do estado fundamental. Em termos gerais, podemos escrevê-lo como uma soma do termo de troca mais o termo de correlação:



$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]. \quad (2.59)$$

O termo de troca surge da antissimetria da função de onda multieletrônica, devido à característica fermiônica dos elétrons, já o termo de correlação vem do acoplamento dos movimentos de todos os elétrons.

A LDA, proposta por Kohn e Sham (1965), faz uma aproximação com validade em uma região infinitesimal do espaço de um sistema não-homogêneo, cuja densidade é constante, sendo localmente tratada como um gás de elétrons homogêneo (KOCH; HOLTHAUSEN, 2015). Com isso, podemos escrever o funcional de troca e correlação como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}([\rho(\mathbf{r}), \mathbf{r}]) d\mathbf{r}, \quad (2.60)$$

onde  $\epsilon_{xc}^{hom}([\rho(\mathbf{r}), \mathbf{r}])$  é a densidade de energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo, podendo ser dividida em um termo de troca e um de correlação:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}(\rho) = \epsilon_x^{hom}(\rho) + \epsilon_c^{hom}(\rho), \quad (2.61)$$

com o potencial de troca e correlação escrito como:

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.62)$$

com a energia de troca sendo dada pela proposição de Dirac, podendo ser definida da forma:

$$\epsilon_x^{hom}(\rho) = -C_x \rho(\mathbf{r})^{1/3}, \quad (2.63)$$

onde  $C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$ .

O próximo funcional proposto após a LDA foi a família de funcionais GGA, que levam em consideração a densidade  $\rho(\mathbf{r})$  e o gradiente dessa densidade  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  para a descrição da energia de troca e correlação. De forma geral, podemos definir os funcionais GGA como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|) d\mathbf{r}, \quad (2.64)$$

com o potencial de troca e correlação sendo definido por:

$$V_{xc}^{GGA} = \frac{\partial E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial f}{\partial \rho(\mathbf{r})} - \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial \nabla \rho(\mathbf{r})} \right), \quad (2.65)$$

onde  $f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|)$  é uma função analítica parametrizada que não é unicamente definida, havendo várias formas para esta função.

Um dos funcionais mais utilizados atualmente foi proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (1996) (PBE) que é uma simplificação de um outro funcional proposto anteriormente por Perdew e Wang (1992), o PW91, que foi desenvolvido para considerar somente condições energeticamente significativas, podemos escrever o funcional de troca como:

$$E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) F_x^{PBE}(s) d\mathbf{r}, \quad (2.66)$$

onde o fator de *enhancement*,  $F_x^{PBE}$ , é definido como:

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}, \quad (2.67)$$

com  $s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_F\rho(\mathbf{r})}$ ,  $\mu = \frac{\beta\pi^2}{3}$ ,  $\beta = 0,066725$  e  $k = 0,804$ , onde  $s(\mathbf{r})$  é um gradiente de densidade e  $k_F$  é o módulo do vetor de onda de Fermi, que pode ser escrito como:

$$k_F(\mathbf{r}) = (3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3}. \quad (2.68)$$

Já o funcional de correlação é escrito como:

$$E_c^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_c(\rho(\mathbf{r})) H_c^{PBE}(r_s, t) d\mathbf{r}, \quad (2.69)$$

onde,

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left( 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left( \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right), \quad (2.70)$$

com:

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{(\gamma e^{-\epsilon_c/\gamma} - 1)}, t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_s\rho(\mathbf{r})} \text{ e } K_s = \sqrt{4k_F/\pi}, \quad (2.71)$$

onde temos que  $t$  é um gradiente de densidade adimensional,  $r_s$  é o raio de Wigner-Seitz,  $A$  é um parâmetro e  $k_s$  é o número de onda de Thomas-Fermi.

Como dito anteriormente, existem diversas proposições acerca dos funcionais de troca e correlação que variam desde os mais simples como o LDA até os mais complexos como, por exemplo, meta-GGA, funcionais híbridos, etc. formando o que chamamos de escada de Jacó, fazendo uma analogia bíblica com a precisão dos funcionais (PERDEW et al., 2005).

## 2.6 Correções de van der Waals

A DFT consegue descrever com excelência os mais distintos materiais, porém existem dois gargalos neste método. Um deles é a base em que será expandido os orbitais

de KS e o outro está relacionado à precisão do funcional de troca e correlação escolhido, que deve ser adequado para cada sistema específico. Porém, a DFT também apresenta uma falha na descrição de interações fracas, que não são contabilizadas a priori. Para solucionar esse problema e melhorar ainda mais a acurácia da descrição das propriedades, faz-se necessário utilizar o que chamamos de correções de van der Waals (vdW).

Essas correções estão diretamente relacionadas à interações intramoleculares que não são covalentes nem iônicas, ou seja, são fracas se comparadas as que são responsáveis pela ligação atômica (LONDON, 1937). A interação de molécula com superfícies se enquadra nos sistemas onde há necessidade de se considerar interações do tipo vdW, assim como moléculas de DNA (CHANG; CHENG, 1996), grafeno (RYDBERG et al., 2003), etc.

Nas interações do tipo vdW são consideradas: (i) força de Keesom - interação entre dois dipolos permanentes, que são as mais fortes das interações intermoleculares, (ii) força de Debye - interação entre um dipolo permanente e um dipolo induzido e (iii) força de London - interação entre dois dipolos induzidos (BERLAND et al., 2015).

Inicialmente, para descrever as forças de vdW, foram considerados parâmetros ajustados empiricamente, adicionando na equação da energia total uma energia proveniente da dispersão, assim,

$$E_{tot} = E_{DFT} + E_{disp}, \quad (2.72)$$

sendo  $E_{DFT}$  a energia de KS proveniente do ciclo autoconsistente, e  $E_{disp}$  a energia de dispersão (calculada empiricamente)(GRIMME, 2004) que é escrita como:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}), \quad (2.73)$$

onde  $s_6$  é o fator de escala global, que depende do funcional de troca e correlação,  $N$  é o número de átomos do sistema,  $C_6^{ij}$  é o coeficiente de dispersão entre os átomos  $ij$  e  $R_{ij}$  é a distância interatômica. O termo  $f_{dmp}$  é uma função de amortecimento, que é igual a 1 para grandes distâncias atômicas, eliminando a divergência do termo  $R_{ij}^6$  em pequenas distâncias, conseqüentemente, amortecendo o termo  $E_{disp}$  para zero ou para uma constante em pequenas distâncias, este termo pode ser escrito como:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}}. \quad (2.74)$$

Os métodos desenvolvidos por Grimme, DFT-D (GRIMME, 2004) e DFT-D2 (GRIMME, 2006), carregam uma abordagem empírica, onde no DFT-D2 o coeficiente  $C_6^{ij}$  é obtido através dos potenciais de ionização dos átomos e polarizabilidade de dipolos estáticos utilizando o funcional PBE0 (ADAMO; BARONE, 1999). Grimme, a partir do DFT-D3 (GRIMME et al., 2010), propõe que o coeficiente  $C_6^{ij}$  dependa da estrutura

eletrônica e do número de coordenação, com o objetivo de reduzir a dependência da parametrização empírica além de ampliar sua utilização. A energia total continua sendo escrita da mesma forma que na equação (2.72), porém, com alteração no que é considerado ambiente vizinho a cada átomo, considerando agora a interação com 2 e 3 átomos. A energia de dispersão passa a ser reescrita como:

$$E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)}, \quad (2.75)$$

onde  $E^{(2)}$  é a parte da energia de dispersão proveniente da interação entre dois átomos, ou seja,

$$E^{(2)} = \sum_{ij} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n} f_{dmp}^{(n)}(R_{ij}), \quad (2.76)$$

e  $E^{(3)}$  é a interação entre três corpos,

$$E^{(3)} = \sum_{ijk} f_{d,(3)}(\mathbf{r}_{ijk}) E^{ijk}, \quad (2.77)$$

com a função amortecimento sendo:

$$f_{d,n}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + 6(R_{ij}/(s_{r,n} R_0^{ij}))^{\alpha_n}}, \quad (2.78)$$

onde o termo  $s_{r,n}$  irá depender da ordem do raio de corte  $R_0^{ij}$ , e o termo  $\alpha_n$  é um parâmetro ajustável da tendência de comportamento, fazendo com que a correção de dispersão seja 1% menor do que a magnitude máxima da energia de dispersão em distâncias equivalentes à ligação covalente.

Na equação (2.77) temos  $E_{ijk}$ , que o termo advém da teoria de perturbação e pode ser escrita como:

$$E^{ijk} = \frac{C_9^{ijk} [3\cos(\theta_\alpha)\cos(\theta_i)\cos(\theta_k) + 1]}{(r_{ij}r_{jk}r_{ki})^3}, \quad (2.79)$$

sendo  $\theta_\alpha$ ,  $\theta_j$  e  $\theta_k$  os ângulos internos do triângulo formado pelos três átomos que estão distantes entre si por  $r_{ij}$ ,  $r_{jk}$  e  $r_{ki}$ , e  $C_9^{ijk}$  são os coeficientes de dipolo triplo, que podem ser aproximados por uma média geométrica:

$$C_9^{ijk} \simeq -\sqrt{C_6^{ij} C_6^{ik} C_6^{jk}}. \quad (2.80)$$

## 2.7 Funções de base

### 2.7.1 Sistemas periódicos

Da física do estado sólido, um sistema periódico é caracterizado quando átomos ocupam posições regularmente distribuídas no espaço, formando uma rede regular, que recebe o nome de rede cristalina. Sendo assim, podemos descrever um sólido cristalino a partir de uma rede de Bravais, ou seja, o sólido pode ser definido como um conjunto de células unitárias justapostas. A rede tridimensional pode ser definida a partir do vetor de translação  $\mathbf{R}$ , que é constituído por três vetores primitivos  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$ :

$$\mathbf{R} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3. \quad (2.81)$$

Neste sentido, temos o potencial periódico que pode ser escrito por meio de uma série de Fourier em termos dos vetores da rede recíproca:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.82)$$

onde  $V_{\mathbf{k}}$  são os coeficientes de Fourier escritos da forma:

$$V_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\nu} \int V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3r, \quad (2.83)$$

onde a integração é feita sobre o volume da célula unitária real. Podemos então definir o vetor de translação da rede recíproca,  $\mathbf{G}$ , escrito em termos dos vetores primitivos da rede recíproca:

$$\mathbf{G} = u_1\mathbf{b}_1 + u_2\mathbf{b}_2 + u_3\mathbf{b}_3, \quad (2.84)$$

onde a relação da rede real com a rede recíproca como foi mostrado na eq. (1.3). Podemos observar na Figura 8 uma representação esquemática da função de onda e do potencial periódico.

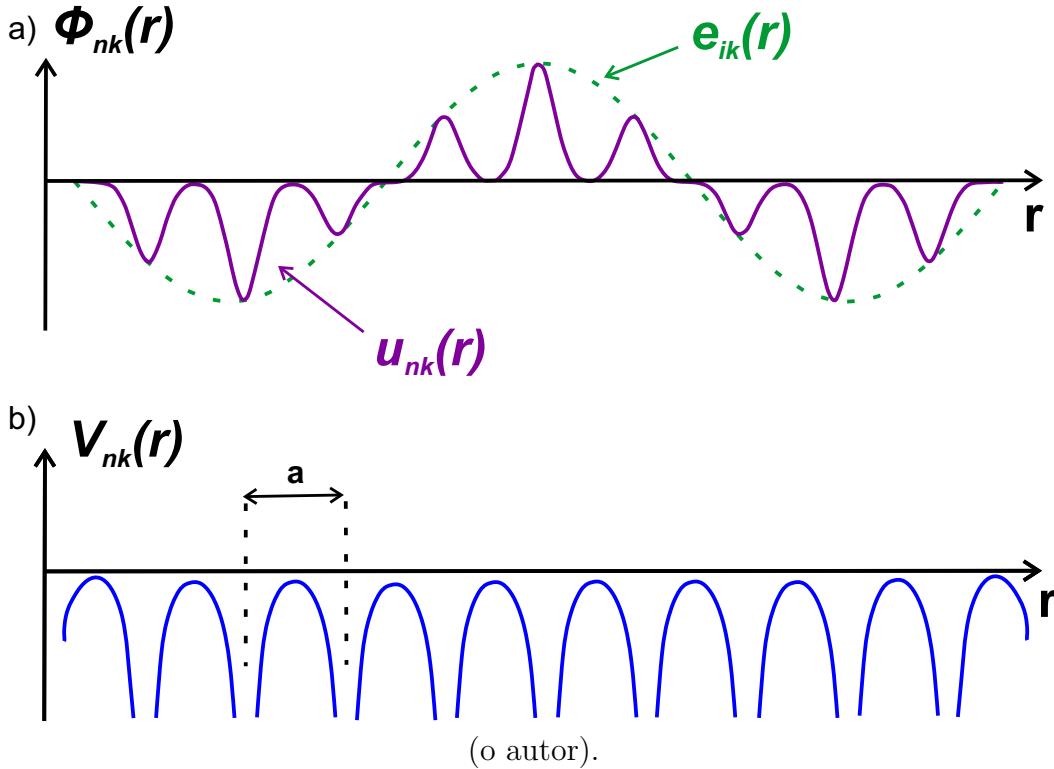
A partir do Teorema de Bloch podemos associar o potencial com um conjunto de base de ondas planas da forma:

$$\phi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}), \quad (2.85)$$

onde  $u_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  é uma função de onda com periodicidade igual a rede cristalina. Com a função de onda satisfazendo a condição periódica de contorno, podemos expandi-la em termos de ondas planas da forma:

$$\phi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.86)$$

Figura 8 – a) Representação da função de onda periódica e b) representação de um potencial periódico.



Desta forma, reduzimos o problema de infinitas equações de partícula única para um problema com soluções finitas, com um número finito de pontos  $\mathbf{k}$  na primeira Zona de Brillouin. Apesar do conjunto de ondas planas resolver o problema de infinitas funções de onda, ainda é necessário saber quais funções de onda devem ser incluídas na soma vetorial da rede recíproca. Neste sentido, é necessário estabelecer uma energia de corte para que só sejam consideradas ondas planas com energias cinéticas menores que o valor estabelecido. A energia cinética das soluções podem ser escritas na forma:

$$E = \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2, \quad (2.87)$$

onde, reduzimos as somas de infinitos vetores de onda  $\mathbf{k}$  para uma soma vetorial limitada pelas energias cinéticas menores do que a energia de corte,  $E_c$ , que é definida como:

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_c. \quad (2.88)$$

Por conseguinte, podemos escrever a soma infinita de vetores de onda  $\mathbf{k}$  a partir do conjunto de ondas planas como:

$$\phi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_{|\mathbf{k} + \mathbf{G}| < G_{cut}} C_{\mathbf{k} + \mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.89)$$

Desta forma, a soma sobre os orbitais de KS corresponde às integrais sobre a ZB. Podemos então usar a simetria do sistema, resolvendo as integrais em uma região menor

da ZB, que chamamos de Zona de Brillouin irreduzível (ZBI), que é o tamanho mínimo necessário para descrever toda a ZB. Pelo uso do teorema de Bloch aparece a dificuldade de calcular as integrais em um número infinito de pontos  $\mathbf{k}$ . Podemos reduzir em uma soma ponderada de finitos pontos  $\mathbf{k}$ , substituindo a integral por esta soma, de modo que:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} w_{ik}, \quad (2.90)$$

onde  $w_{ik}$  é o peso dos pontos de integração. Quanto maior o número de pontos  $\mathbf{k}$ , maior a precisão do cálculo. Porém, a geometria e o tamanho da célula unitária também influenciam no número de pontos  $\mathbf{k}$ , visto que se a célula for grande no espaço real ela será pequena no espaço recíproco e poucos pontos  $\mathbf{k}$  precisam ser utilizados.

Todo este arcabouço, apesar de ser construído para sistemas periódicos, pode ser utilizado para sistemas não periódicos, como moléculas ou clusters. Para isso realizamos uma aproximação de supercélula, onde se estabelece uma região de separação entre as imagens periódicas, em que as condições periódicas de contorno são conservadas e a supercélula é replicada em todas as direções. Para isso, é necessário que a supercélula tenha tamanho suficiente para que não haja interação entre as imagens periódicas.

## 2.7.2 Método PAW

Para todos os cálculos realizados neste trabalho fez-se uso do método do projetor de onda aumentada (do inglês, *Projector Augmented Wave* - PAW) para a construção do conjunto de funções de base para os orbitais de Kohn-Sham. Esse método proposto por Blöchl (1994) apresenta uma grande usabilidade, pois qualquer função de onda pode ser reescrita como uma combinação de ondas planas. O PAW consiste em uma junção de conceitos de pseudopotenciais (PP - *Pseudopotential*) (PICKETT, 1989; PAYNE et al., 1992) com a descrição correta do comportamento nodal para os elétrons de valência (descrito por ondas aumentadas, AW *Augmentation Wave*).

A função de onda real  $|\psi\rangle$ , que também é chamada de função de onda *all-electrons* (AE), possui um comportamento diferente nas regiões atômicas e intersticial. O PAW introduz uma função de onda auxiliar,  $|\tilde{\psi}\rangle$ , que é chamada de pseudofunção, pois combina a forma exata da função de onda AE na região intersticial e possui uma forma suave na região atômica. Com a finalidade de corrigir o erro da pseudofunção na região atômica, expande-se uma função de onda centrada  $|\tilde{\psi}^1\rangle$ . Com isso, obtemos a função de onda real centrada  $|\psi^1\rangle$ . Adicionando a diferença entre as expansões de um centro da função de onda verdadeira e auxiliar recuperamos a função de onda real do sistema, onde:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + (|\psi^1\rangle - |\tilde{\psi}^1\rangle). \quad (2.91)$$

A função de onda auxiliar deve ser construída para cada orbital, ponto  $\mathbf{k}$  e componente de spin. Podemos transformar a função auxiliar na função verdadeira a partir de uma transformação linear,  $\mathcal{T}$ , assim temos:

$$|\psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}\rangle. \quad (2.92)$$

As funções de ondas auxiliares, obtidas pela resolução da equação de KS *all-electron* seguida pela transformação das funções de onda, ou ainda, pela resolução da equação de KS transformada, permite escrever:

$$\hat{H}|\psi\rangle = \epsilon|\psi\rangle, \quad (2.93)$$

$$\mathcal{T}^t \hat{H} \mathcal{T} |\tilde{\psi}\rangle = \mathcal{T}^t \mathcal{T} \epsilon |\tilde{\psi}\rangle, \quad (2.94)$$

obtendo uma equação do tipo Schrödinger, porém com o Hamiltoniano  $\mathcal{T}^t \hat{H} \mathcal{T}$  e as funções de onda auxiliares suaves.

A transformação nos leva do método PP para o método AW, que descreve as funções de onda de forma completa, com o funcional de energia é calculado a partir da função de onda verdadeira. Neste sentido, a transformação  $\mathcal{T}$  é definida como a soma das contribuições atômicas com a matriz identidade:

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_R S_R, \quad (2.95)$$

onde temos que  $S_R$  é definido a partir das soluções da equação de Schrödinger para um átomo único  $|\phi_i\rangle$  e o índice  $R$  é referente a cada sítio atômico. O conjunto de ondas parciais  $|\phi_i\rangle$  serve como base devido ao fato de que próximo ao núcleo as funções de onda relevantes podem ser expressas a partir de uma superposição de ondas parciais.

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{i \in R} c_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.96)$$

onde o índice  $i$  se refere ao sítio atômico  $R$ , aos números quânticos de momento angular  $(l, m)$  e um índice adicional que se refere às ondas parciais com o mesmo número quântico de momento angular no mesmo sítio. A equação (2.96) é válida somente para  $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_R| < r_{cR}$ , onde  $\mathbf{R}_R$  é a posição do núcleo no sítio  $R$ . Devido ao fato de que as ondas parciais não são necessariamente estados ligados, é preciso normalizá-las caso seja feito o truncamento além de um certo raio  $r_c$ , apesar disso os resultados a partir do PAW independem de onde as ondas parciais são truncadas.

Para os estados de valência, escolhe-se para cada onda parcial, uma onda parcial auxiliar  $\tilde{\phi}_i$  e para definir a contribuição local para o operador de transformação usamos a



identidade:

$$|\phi_i\rangle = \left(1 + \sum_R S_R\right) |\tilde{\phi}_i\rangle, \quad \text{para } i \in R, \quad (2.97)$$

$$S_R |\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle. \quad (2.98)$$

É necessário expandir a função de onda auxiliar em ondas parciais auxiliares, para assim, podermos aplicar o operador de transformação a uma função de onda auxiliar arbitrária,

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r}) = \sum_{i \in R} \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.99)$$

para  $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| < r_{cR}$  no qual definimos as funções projetoras  $\langle \tilde{p}_i |$ , que estabelecem o caráter local das funções auxiliares na região definida como região atômica. A partir da equação (2.99) temos que:  $\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | = 1$  que é válida dentro da região atômica  $r_c$ . A expressão (2.99) é válida para qualquer função de onda  $|\tilde{\psi}\rangle$  que possa ser expandida localmente em ondas parciais auxiliares  $|\tilde{\phi}_i\rangle$ , se  $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$ , não sendo necessário que as funções projetoras e auxiliares sejam ortogonais entre si.

Podemos observar que  $S_R$  pode ser aplicado para qualquer função de onda auxiliar:

$$S_R |\tilde{\psi}\rangle = \sum_i S_R |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle = \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.100)$$

neste sentido, podemos escrever o operador de transformação da forma:

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i |, \quad (2.101)$$

onde a soma é feita sobre as ondas parciais de todos os átomos. A partir disso podemos escrever a verdadeira função de onda:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_R (|\psi_R^1\rangle - |\tilde{\psi}_R^1\rangle), \quad (2.102)$$

onde,

$$|\psi_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \quad \text{e} \quad |\tilde{\psi}_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle. \quad (2.103)$$

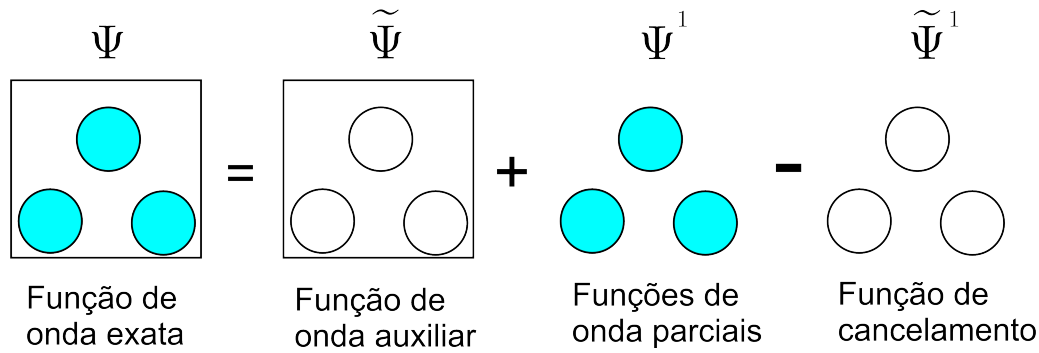
Na região distante dos átomos as funções auxiliares são idênticas às funções de onda verdadeiras. Na região próxima aos átomos, a função de onda verdadeira é construída a partir das ondas parciais, que possuem a estrutura nodal correta, devido ao fato de que a função de onda auxiliar e sua expansão em ondas parciais serem iguais. Como na prática as expansões em ondas parciais são truncadas, as ondas planas contribuem para a verdadeira função de onda dentro da região atômica e os termos perdidos no truncamento da expansão de ondas parciais são parcialmente contados pelas ondas planas.

Podemos então reescrever a verdadeira função de onda como:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle - \sum_i (|\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.104)$$

onde o primeiro termo do lado direito da equação é a função de onda auxiliar, o segundo é o termo da expansão em ondas planas, obtidas a partir das equações de átomo único e o terceiro termo é o cancelamento para a função de onda auxiliar. Podemos utilizar uma representação que pode ser vista na Figura 9.

Figura 9 – Representação esquemática da reconstrução da função de onda real.



(Adaptado de (PIOTROWSKI et al., 2012)).

Os elétrons próximos ao núcleo são tratados a partir do uso da aproximação de caroço congelado, sendo assim, a densidade eletrônica e conseqüentemente a energia é a mesma do átomo livre. A transformação  $\mathcal{T}$  produz apenas funções de onda ortogonais aos elétrons do caroço. Os orbitais de KS para partícula única para os elétrons do caroço possuem a mesma estrutura das funções de onda de valência, podendo ser escrito na forma:

$$|\psi^c\rangle = |\tilde{\psi}^c\rangle + |\phi_i^c\rangle - |\tilde{\phi}_i^c\rangle, \quad (2.105)$$

onde  $i$ , é o índice que se refere aos estados do caroço visto que os coeficientes são iguais aos dos estados de valência.

Podemos ainda escrever o valor esperado de um determinado operador,  $\hat{A}$ , fazendo uso da função de onda verdadeira ou diretamente da função de onda auxiliar:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_n f_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \psi_n^c | \hat{A} | \psi_n^c \rangle \\ &= f_n \langle \tilde{\psi}_n | \mathcal{T}^t \hat{A} \mathcal{T} | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle, \end{aligned} \quad (2.106)$$

onde  $f_n$  representa as ocupações dos estados de valência e  $N_c$  é o número dos estados do caroço,  $n$  é o índice usado para designar o número de banda, pontos  $\mathbf{k}$  e de spin. A primeira soma é realizada para os estados de valência e a segunda para os estados de caroço. Podemos decompor a matriz de elementos em suas contribuições individuais:

$$\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle = \left\langle \tilde{\psi}_n \sum_R (\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1) \middle| \hat{A} \middle| \tilde{\psi}_n \sum_R (\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1) \right\rangle, \quad (2.107)$$

o que resulta na seguinte expressão:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n (\langle \tilde{\psi}_n | \hat{A} | \tilde{\psi}_n \rangle + \langle \psi_n^1 | \hat{A} | \psi_n^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_n^1 | \hat{A} | \tilde{\psi}_n^1 \rangle) + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle, \quad (2.108)$$

ainda podemos reescrever a expressão para o valor esperado como:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_n f_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle \\ &\quad + \sum_R \left( \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \phi_j | \hat{A} | \phi_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_c, R} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle \right) \\ &\quad - \sum_R \left( \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \tilde{\phi}_j | \hat{A} | \tilde{\phi}_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_c, R} \langle \tilde{\phi}_n^c | \hat{A} | \tilde{\phi}_n^c \rangle \right), \end{aligned} \quad (2.109)$$

no qual,  $D_{i,j}$  é a matriz densidade que pode ser expressada na forma:

$$D_{i,j} = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_j \rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle = \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{\psi}_n \rangle \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{\psi}_j \rangle. \quad (2.110)$$

onde os estados de caroço auxiliares,  $\tilde{\phi}_n^c$ , possibilitam a incorporação das caudas das funções de onda do caroço na parte das ondas planas, assegurando que a integração das contribuições de ondas parciais se cancelem além de  $r_c$ . Nas partes das caudas as funções são idênticas às funções verdadeiras do caroço, porém, dentro da esfera são continuações suaves.

Podemos escrever a densidade eletrônica na forma:

$$\rho(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \sum_R (\rho_R^1(\mathbf{r}) - \tilde{\rho}_R^1(\mathbf{r})), \quad (2.111)$$

e cada contribuição é definida como:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_n f_n \tilde{\psi}_n^*(\mathbf{r}) \tilde{\psi}_n(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_c, \quad (2.112)$$

$$\rho_R^1(\mathbf{r}) = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + \rho_{c,R}, \quad (2.113)$$

$$\tilde{\rho}_R^1(\mathbf{r}) = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \tilde{\phi}_j^*(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_{c,R}, \quad (2.114)$$

onde  $\rho_{c,R}$  é a densidade do caroço do átomo correspondente e  $\tilde{\rho}_{c,R}$  é a densidade de caroço auxiliar.

Se tratando da energia total, também podemos escrevê-la em função dessas três partes:

$$E([\tilde{\psi}_n], R_i) = \tilde{E} + \sum_R (E_R^1 - \tilde{E}_R^1), \quad (2.115)$$

a função de onda relacionada as ondas planas envolve somente funções suaves e é avaliada sobre um *grid* igualmente espaçado no espaço real e no espaço recíproco com sua forma similar as expressões de PPs:

$$\begin{aligned} \tilde{E} = & \sum_n \langle \tilde{\psi}_n | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\psi}_n \rangle + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\rho(\mathbf{r}) + \tilde{Z}(\mathbf{r})][\rho(\mathbf{r}') + \tilde{Z}(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ & + \int d^3r \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\mathbf{r}, [\tilde{\rho}]) + d^3r v(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.116)$$

onde  $\tilde{Z}(\mathbf{r})$  consiste em uma dependência angular da densidade do caroço. Enquanto os dois últimos termos consistem em correções centradas nos átomos, sendo avaliadas em um *grid* radial e uma expansão de harmônicos esféricos. Já a estrutura nodal das funções de onda podem ser descritas sobre um *grid* radial logarítmico que se torna denso próximo ao caroço.

$$\begin{aligned} E_R^1 = & \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \phi_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_{c,R}} \langle \phi_n^c | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_n^c \rangle \\ & + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\rho^1(\mathbf{r}) + Z(\mathbf{r})][\rho^1(\mathbf{r}') + Z(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ & + \int d^3r \rho^1(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\mathbf{r}, [\rho^1]), \end{aligned} \quad (2.117)$$

$$\begin{aligned} \tilde{E}_R^1 = & \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \tilde{\phi}_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\phi}_i \rangle \\ & + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) + \tilde{Z}(\mathbf{r})][\tilde{\rho}^1(\mathbf{r}') + \tilde{Z}(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ & + \int d^3r \tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\mathbf{r}, [\tilde{\rho}^1]) + \int d^3r \bar{v}(\mathbf{r}) \tilde{\rho}^1(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.118)$$

onde a densidade de carga nuclear  $-Z(\mathbf{r})$  é definida como uma soma de funções  $\delta$  sobre os sítios dos núcleos,  $Z(\mathbf{r}) = -\sum_R Z_R \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ , com  $Z_r$  sendo o número atômico. O potencial  $v(\mathbf{r})$  significa que o potencial auto-consistente não é necessariamente suave, auxiliando na convergência sem alterar o resultado.

A partir do funcional da energia pode-se obter as forças dos sistemas, que nada mais são do que derivadas parciais em relação às posições atômicas, sendo o potencial obtido a partir da derivada da energia potencial em relação à densidade.

## 2.8 Dinâmica Molecular

Introduzida inicialmente por Alder e Wainwright (ALDER; WAINWRIGHT, 1957; ALDER; WAINWRIGHT, 1959) a Dinâmica Molecular (*Molecular Dynamics*, MD) é um método que objetiva investigar computacionalmente a evolução temporal, ou seja, o movimento em um determinado intervalo de tempo, de átomos e moléculas, usada para calcular propriedades termodinâmicas.

A MD consiste basicamente em resolver as equações de movimento, onde, classicamente, isso implica em resolver a Segunda Lei de Newton,

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \quad \text{e,} \quad \mathbf{v}_i = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}, \quad (2.119)$$

sendo  $\mathbf{F}_i$  a força que atua sobre a  $i$ -ésima partícula de massa  $m_i$ , com posição  $\mathbf{r}_i$  e velocidade  $\mathbf{v}_i$ . Sabemos também que  $\mathbf{F}_i = \nabla_i V$ , ou seja, a partir dos potenciais de interação conseguimos encontrar a força sobre as partículas do sistema. Para efetivamente resolver as equações de Newton é necessário discretizar as equações diferenciais acopladas, a fim de que seja possível encontrar as trajetórias em um intervalo de tempo,  $\Delta t$ .

A discretização das equações são feitas utilizando o algoritmo de Verlet (1967), onde temos:

$$v_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.120)$$

$$a_i(t) = \frac{v_i(t + \Delta t) - 2v_i(t) + v_i(t - \Delta t)}{(\Delta t)^2}, \quad (2.121)$$

sendo assim, podemos notar que para resolução das equações de movimento só é necessário saber as posições imediatamente anterior e imediatamente posterior. Podemos ainda reescrever as equações de movimento como equações amortecidas, da forma:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \frac{1}{1 + b} \left( 2\mathbf{r}_i(t) - (1 - b)\mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(\Delta t)^2}{m_i} \right), \quad (2.122)$$

onde  $b = \alpha\Delta t/2$  e o *timestep*  $\Delta t$  é escolhido de acordo com a precisão desejada. Uma propriedade importante do algoritmo de Verlet é que os erros não se acumulam durante a simulação.

### 2.8.1 Termostatos

Para realizar uma MD é de suma importância a escolha do *ensemble* que vai ditar os estados acessíveis do sistema, e, aproximar a simulação da condição real a ser simulada. Para tal, utilizamos em todas as simulações o *ensemble* canônico (NVT). Outra escolha de suma importância é a escolha do termostato, para o *ensemble* NVT existem alguns termostatos que são comumente utilizados, sendo eles:

- Andersen: termostato estocástico onde o acoplamento ao reservatório térmico é dado a partir de colisões aleatórias de uma partícula que representa o reservatório com as moléculas do sistema, onde o momento da molécula que colidiu é escolhido a partir da distribuição de Boltzmann na temperatura selecionada (ANDERSEN, 1980);
- Nose-Hoover: este termostato é determinístico e introduz onde o banho térmico é simulado a partir de uma partícula fictícia introduzida no sistema (NOSÉ, 1984; SHUICHI, 1991; HOOVER, 1985);
- Langevin: este termostato mantém a temperatura constante a partir de uma modificação nas equações de movimento, introduzindo atrito e uma força aleatória que obedece a distribuição gaussiana (ALLEN; TILDESLEY, 2017).

Utilizamos o termostato de Nose-Hoover, onde é introduzido uma coordenada adicional na Lagrangiana do sistema:

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \mathbf{s}^2 \dot{\mathbf{r}}_i^2 - U(\mathbf{r}) + \frac{Q}{2} \dot{\mathbf{s}}^2 - gk_B T \ln \mathbf{s}, \quad (2.123)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann, os dois primeiros termos são a energia cinética e potencial respectivamente e o terceiro e quarto termos representam a energia cinética e potencial da coordenada fictícia  $\mathbf{s}$  com  $Q$  sendo a massa efetiva associada e o parâmetro  $g$  representa os graus de liberdade do sistema.

## 2.8.2 *Ab-Initio Molecular Dynamics*

A dinâmica molecular clássica é uma ferramenta excelente para a investigação de diversos sistemas. Ela normalmente faz uso de potenciais parametrizados anteriormente à simulação, além de estar tipicamente dividida em interações de dois, três ou muitos corpos, além de termos de interações de curto alcance e longo alcance, etc. Porém, a necessidade de criar um potencial parametrizado e "fixo" implica em algumas desvantagens, principalmente na descrição de sistemas quimicamente complexos quando há muitas espécies atômicas diferentes ou ainda quando a natureza das ligações se altera durante o processo.

Neste contexto surge a Dinâmica Molecular *Ab-Initio* (do inglês, *Ab-Initio Molecular Dynamics*-AIMD) com o conceito de unir a precisão dos cálculos de primeiros princípios com a técnica de dinâmica molecular que permite análise de sistemas maiores. Evidentemente o preço para essa maior precisão é um elevado custo computacional, visto que os cálculos *ab-initio* (geralmente provenientes da DFT) são cálculos custosos e que só podem ser realizados com um limitado número de átomos (que raramente passa de algumas centenas de átomos).

Existem várias implementações de AIMD, sendo as principais delas: (i) Car-Parrinello (CAR; PARRINELLO, 1985), que introduz explicitamente os graus de liberdade eletrônicos como variáveis dinâmicas, escrevendo equações de movimento acopladas para íons e elétrons, não necessitando assim realizar uma nova minimização eletrônica a cada *timestep*; (ii) Ehrenfest, abordagem que parte da equação de Schrödinger dependente do tempo para a realização da dinâmica, sendo utilizada para *timesteps* curtos e para sistemas específicos como dinâmica fotoexcitônica, transferência de elétrons dentre outros (LI et al., 2005); (iii) Born–Oppenheimer, comumente utilizada para dinâmicas de equilíbrio, onde se resolve o ciclo autoconsistente para a estrutura eletrônica (independente do tempo) e as forças são calculadas via dinâmica molecular (ALLEN; TILDESLEY, 2017).

Para nossos cálculos via AIMD fizemos uso da implementação de Born–Oppenheimer que introduz a dinâmica temporal como consequência do movimento nuclear onde a equação de movimento é dada por:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = -\nabla_i \min_{\psi_0} \{ \langle \psi_0 | H_e | \psi_0 \rangle \}, \quad (2.124)$$

em que a força  $F(\mathbf{r})$  está relacionada à energia do estado fundamental calculada a partir do Hamiltoniano eletrônico, ou seja,

$$H_e \psi_0 = E_0 \psi_0, \quad (2.125)$$

obedecendo o princípio variacional onde o valor esperado  $\langle \psi_0 | H_e | \psi_0 \rangle$  é dado pelo determinante de Slater  $\psi_0 = \det\{\psi_i\}$ , sujeito a condição que os orbitais de partícula única sejam ortonormais  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$ . Do formalismo Lagrangiano podemos escrever:

$$\mathcal{L} = -\langle \psi_0 | H_e | \psi_0 \rangle + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}), \quad (2.126)$$

onde  $\Lambda_{ij}$  são os multiplicadores de Lagrange associados.

## 2.9 Vienna Ab-Initio Simulation Package

Existem vários pacotes computacionais que realizam cálculos de primeiros princípios, mais especificamente, de DFT, sejam eles fazendo uso de funções de base localizadas (LCAO), do tipo gaussiana ou ainda base de ondas planas. Se tratando de ondas planas e do método PAW, também existe vários pacotes como: VASP (KRESSE; HAFNER, 1994; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996), GPAW (MORTENSEN; HANSEN; JACOBSEN, 2005; ENKOVAARA et al., 2010), QUANTUM ESPRESSO (GIANNOZZI et al., 2017), CP-PAW (BLÖCHL, 1994) PWPAW (HOLZWARATH; TACKETT; MATTHEWS, 2001), dentre outros. Utilizamos para o nosso trabalho o VASP (KRESSE; HAFNER, 1994; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996) devido ao seu grande sucesso de implementação, paralelismo de alta eficiência e acurácia nos resultados.

O VASP possui variados tipos possíveis de cálculos de inúmeras propriedades, onde podemos destacar: otimização estrutural, dinâmica molecular *ab-initio*, propriedades energéticas, estruturais, magnéticas, ópticas, propriedades de carga, tensor de *stress*, estrutura de bandas, densidade de estados (DOS), dentre outros.

## 2.10 Detalhes Computacionais

### 2.10.1 Parâmetros Computacionais

O foco do estudo é a adsorção do glifosato nos substratos baseados em grafeno, com o intuito de compreender a interação da molécula com os sítios dos substratos. A ideia é funcionalizar o grafeno para cobrir uma maior gama de possibilidades de ambientes químicos que o glifosato encontraria em um ambiente "real" de adsorção. Pretendemos estudar a adsorção da molécula de glifosato (GLY) em seis diferentes substratos de grafeno: grafeno pristine (GRPR), grafeno com monovacância (GRMV), grafeno dopado com nitrogênio (GRND), grafeno dopado com oxigênio (GROD), grafeno adsorvido com nitrogênio (GRNA) e grafeno adsorvido com oxigênio (GROA).

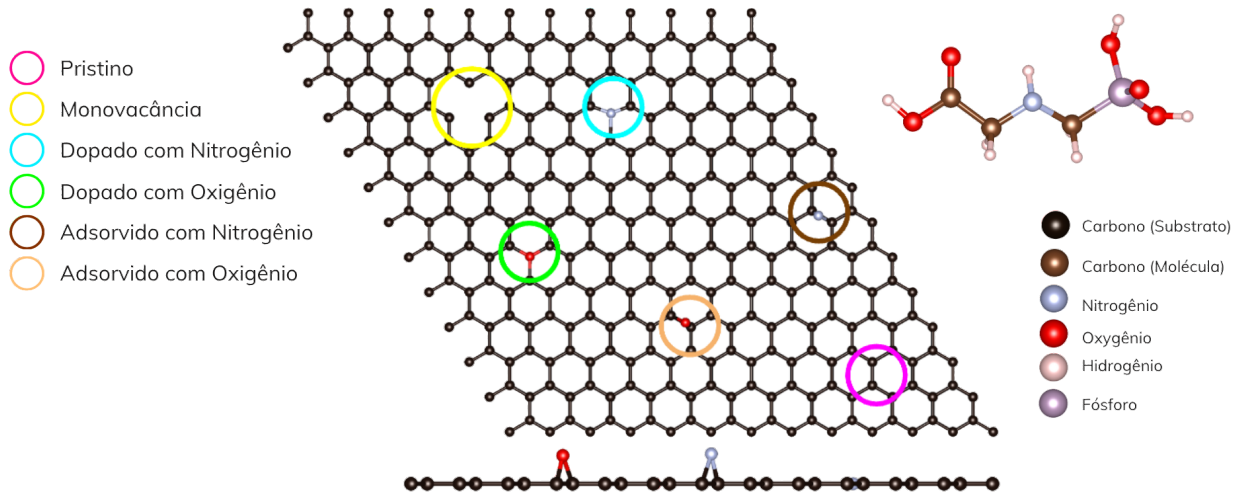
O grafeno *pristine* foi construído a partir da replicação de uma célula unitária de grafeno (que contém apenas 2 átomos de carbono) nas direções do plano xy, criando o que chamamos de supercélula. Realizamos tal procedimento para que o substrato tenha área superficial suficiente para comportar a molécula de glifosato e ao mesmo tempo para que não seja grande demais, evitando um maior custo computacional. Utilizamos uma supercélula de 6x6x1 células unitárias.

Para a confecção do GRMV utilizamos a construção da vacância não simétrica (MORAIS, 2023), que apresenta uma estrutura planar e momento magnético entre 1 e 2  $\mu_B$ , que está dentro do intervalo relatado por Padmanabhan e Nanda (2016), além do fato da configuração não planar ser metaestável. Os substratos GRND e GROD foram criados introduzindo os átomos (N e O) de forma substitucional na vacância do GRMV, enquanto que para os adsorvidos foram testados os sítios de adsorção (*top*, *bridge* e *hollow*), culminando no que podemos visualizar na Figura 10.

Nos cálculos realizados fizemos o uso de ondas planas com uma energia de corte (ENCUT) de 600 eV, com espaçamento no eixo z de 17Å para que ao replicar o sistema não houvesse interação entre as imagens periódicas. Utilizamos uma grade de 4x4x1 para a descrição do espaço recíproco (pontos  $\mathbf{k}$ ), com critério de convergência eletrônico de  $10^{-6}$ eV e de convergência de força de -0,015 eV/Å, os quais foram obtidos a partir de testes de convergência.



Figura 10 – Representação de uma folha de grafeno com vários ambientes químicos de adsorção constituindo o substrato baseado no grafeno, com a molécula de glifosato à direita.



## 2.10.2 Propriedades energéticas

### Energia relativa

Para comparar as diversas configurações tentativas construídas acerca das adsorções, utilizamos a configuração mais estável e calculamos a diferença relativa da energia total entre as demais configurações, a energia relativa total é escrita como:

$$\Delta E_{tot} = E_{tot}^A - E_{tot}^B, \quad (2.127)$$

onde  $E_{tot}^A$  é a configuração mais estável para um dado sistema e  $E_{tot}^B$  é a configuração mais estável.

### Energia de ligação

A energia de ligação ( $E_b$ ) é uma forma de mensurar o quão estável é o sistema formado se comparado com suas partes individuais (átomos isolados), onde valores positivos indicam que não houve coesão do sistema e valores negativos indicam que houve união e quanto mais negativos os valores mais coeso está o sistema.

Em termos gerais podemos definir a energia de ligação por átomo, como:

$$E_b = \frac{(E_{tot} - nE_{tot}^{átomo})}{m}, \quad (2.128)$$

onde  $E_{tot}$  é a energia total do sistema a ser calculado,  $n$  o número de átomos da espécie em questão,  $E_{tot}^{átomo}$  é a energia total do átomo livre e  $m$  o número total de átomos do sistema.

A energia de ligação para os substratos GRPR e GRMV pode ser escrita respectivamente como:

$$E_b = \frac{(E_{tot}^{GRPR} - 72E_{tot}^C)}{72}, \quad E_b = \frac{(E_{tot}^{GRMV} - 71E_{tot}^C)}{71}, \quad (2.129)$$

para os substratos dopados, GRND e GROD temos, respectivamente,

$$E_b = \frac{(E_{tot}^{GRND} - 71E_{tot}^C - 1E_{tot}^N)}{72}, \quad E_b = \frac{(E_{tot}^{GROD} - 71E_{tot}^C - 1E_{tot}^O)}{72}, \quad (2.130)$$

e para os substratos com átomos adsorvidos, GRNA e GROA, temos

$$E_b = \frac{(E_{tot}^{GRNA} - 72E_{tot}^C - 1E_{tot}^N)}{73}, \quad E_b = \frac{(E_{tot}^{GROA} - 72E_{tot}^C - 1E_{tot}^O)}{73}. \quad (2.131)$$

### Energia de vacância

Na confecção e análise dos substratos calculamos algumas propriedades energéticas, por exemplo, a energia de vacância que é a energia necessária para retirar um átomo do GRPR e formar o GRMV, cuja equação é estrita como:

$$E_{vac} = E_{tot}^{GRMV} - \frac{71}{72}E_{tot}^{GRPR}. \quad (2.132)$$

### Energia de dopagem

A energia de dopagem é a energia necessária para dopar o substrato, ou seja, inserir um átomo substitucional onde reside a vacância. Podemos escrever a energia de dopagem para o caso com nitrogênio e para o caso com oxigênio como:

$$E_{dop} = E_{tot}^{GRND} - E_{tot}^{GRMV} - 1E_{tot}^N, \quad (2.133)$$

$$E_{dop} = E_{tot}^{GROD} - E_{tot}^{GRMV} - 1E_{tot}^O. \quad (2.134)$$

### Energia de adsorção - substrato

Calculamos também a energia dos substratos com átomos adsorvidos, ou seja, uma interação de um único átomo de N e O com o GRPR, onde podemos para os dois casos escrever as energias respectivamente como:

$$E_{ad} = E_{tot}^{GRNA} - E_{tot}^{GRPR} - 1E_{tot}^N, \quad (2.135)$$

$$E_{ad} = E_{tot}^{GROA} - E_{tot}^{GRPR} - 1E_{tot}^O. \quad (2.136)$$

### Energia de interação

Para aprofundar a compreensão do processo de adsorção da molécula no substrato, calculamos os efeitos energéticos que ocorrem a partir da interação dos sistemas. Para isso utilizamos a energia total do sistema como um todo e subtraímos dela a energia do substrato (SUB) e da molécula (MOL) congelados (sem relaxação), chegando na equação:

$$E_{int} = E_{tot}^{SUB+MOL} - E_{tot}^{SUB \text{ congelado}} - E_{tot}^{MOL \text{ congelado}}, \quad (2.137)$$

onde  $E_{tot}^{SUB+MOL}$  é a energia total do sistema e  $E_{tot}^{SUB \text{ congelado}}$  e  $E_{tot}^{MOL \text{ congelado}}$  são as energias referentes a substrato e molécula, respectivamente, obtidas para cálculos de energia total nas posições finais (congeladas) após a interação.

### Energia de distorção

Com a finalidade de compreender as modificações estruturais ocorridas no sistema calculamos a energia de distorção, onde comparamos a energia do substrato e da molécula congelada com a energia total deles relaxados. As equações utilizadas são:

$$E_{dist}^{SUB} = E_{tot}^{SUB \text{ congelado}} - E_{tot}^{SUB \text{ relaxado}}, \quad (2.138)$$

onde  $E_{tot}^{SUB \text{ congelado}}$  é a energia total do substrato congelada e  $E_{tot}^{SUB \text{ relaxado}}$  é a energia total do substrato relaxado.

$$E_{dist}^{MOL} = E_{tot}^{MOL \text{ congelado}} - E_{tot}^{MOL \text{ relaxado}}, \quad (2.139)$$

sendo  $E_{tot}^{MOL \text{ congelado}}$  a energia total da molécula congelada e  $E_{tot}^{MOL \text{ relaxado}}$  a energia total da molécula relaxada.

### Energia de adsorção

Para entender melhor o processo de adsorção, se é favorável ou desfavorável e sua contribuição energética, calculamos a energia de adsorção, esta que pode ser definida de duas maneiras: a primeira é descrita comparando a energia total do sistema adsorvido com a energia de cada parte separadamente (relaxada), através da expressão:

$$E_{ads} = E_{tot}^{SUB+MOL} - E_{tot}^{SUB \text{ relaxado}} - E_{tot}^{MOL \text{ relaxado}}. \quad (2.140)$$

Já uma segunda forma de descrever a energia de adsorção, é a partir das contribuições das energias de interação e de distorção, sendo definida como:

$$E_{ads} = E_{int} + E_{dist}^{SUB} + E_{dist}^{MOL}, \quad (2.141)$$

esta segunda maneira de escrever a energia de adsorção busca entender os ganhos e perdas energéticas no processo e, apesar de serem expressões diferentes, os valores são equivalentes. Para isso, podemos então retomar as equações (2.137), (2.138) e (2.139) e substituir na equação (2.141) chegando na seguinte equação:

$$E_{ads} = E_{tot}^{SUB+MOL} - \cancel{E_{tot}^{SUB \text{ congelado}}} - \cancel{E_{tot}^{MOL \text{ congelado}}} + \cancel{E_{tot}^{SUB \text{ congelado}}} - E_{tot}^{SUB \text{ relaxado}} + \cancel{E_{tot}^{MOL \text{ congelado}}} - E_{tot}^{MOL \text{ relaxado}} \quad (2.142)$$

realizando o cancelamento dos termos temos que,

$$E_{ads} = E_{tot}^{SUB+MOL} - E_{tot}^{SUB \text{ relaxado}} - E_{tot}^{MOL \text{ relaxado}}, \quad (2.143)$$

que é exatamente a expressão da equação (2.140), provando que as duas expressões para a energia de adsorção são equivalentes.

Valores para  $E_{ads}$  próximos ou abaixo de 1 eV indicam uma fisissorção, uma interação fraca dominada por forças de van der Waals, enquanto valores maiores sugerem uma quimissorção, uma interação mais intensa que pode envolver ligações químicas e processos dissociativos.

### 2.10.3 Propriedades Estruturais

#### Número de coordenação efetivo e comprimento médio de ligação

A fim de compreender melhor as características estruturais do sistema, calculamos o número de coordenação efetivo (do inglês, *Effective Coordination Number - ECN*) e o comprimento médio de ligação (do inglês, *Average Bond Length -  $d_{av}$* ) (HOPPE, 1979). O ECN é calculado considerando um átomo cercado por vários outros átomos com distâncias diferentes, onde esta distância é utilizada como peso para o cálculo da coordenação, ou seja, desta maneira não é necessário estabelecer um raio de corte.

O ECN pode ser definido como:

$$ECN_i = \sum_i \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right], \quad (2.144)$$

onde  $d_{ij}$  é a distância de um átomo  $i$  com outro átomo  $j$  e  $d_{av}^i$  é descrito da forma:

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}. \quad (2.145)$$

O valor do  $d_{av}^i$  é obtido de forma auto-consistente e seu valor final é utilizado para determinar o ECN, o valor médio do ECN e do  $d_{av}$  são obtidos seguindo as equações:

$$ECN = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N ECN_i, \quad (2.146)$$

$$d_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{av}^i, \quad (2.147)$$

onde  $N$  é o número total de átomos.

### Distância mínima entre substrato e molécula

A distância mínima entre o substrato e a molécula,  $d_{min}^{mol-sub}$ , quando não houver ligação química, é calculada com o auxílio do *software* VESTA utilizando como referência os átomos do substrato e da molécula que estão mais próximos entre si.

### Comprimento médio Carbono-Heteroátomo

As ligações são obtidas utilizando o *software* VESTA e, posteriormente, realiza-se uma média entre os valores obtidos.

## 2.10.4 Testes de Convergência

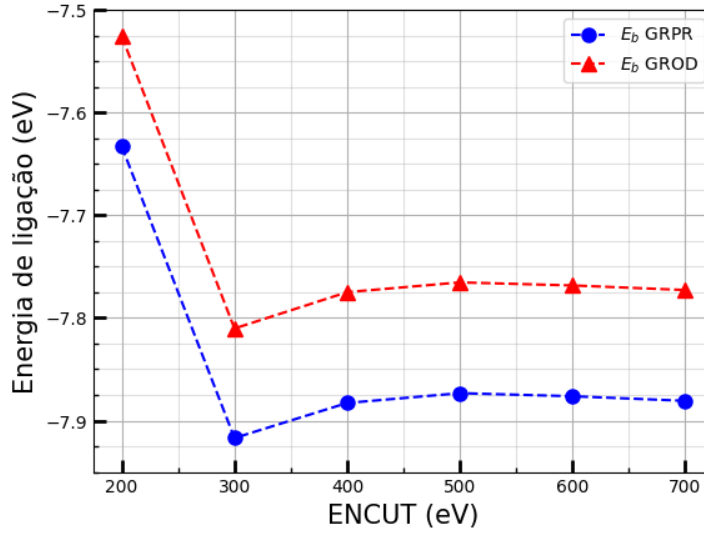
Para determinar alguns dos parâmetros de cálculos citados na sub-seção 2.10.1, realizamos testes de convergência em dois dos substratos, GRPR e GROD, visto que a priori o comportamento dos demais deve ser semelhante. Comparamos algumas propriedades a medida que variamos os parâmetros. Primeiramente, realizamos o teste para energia de corte (ENCUT) que podemos ver os resultados na Tabela 1.

Tabela 1 – Teste de energia de corte para base de ondas planas (ENCUT) para o GRPR e GROD.

GRPR				GROD		
ENCUT (eV)	$E_b$ (eV)	$m_{tot}(\mu_B)$	$d_{av}(\text{Å})$	$E_b$ (eV)	$m_{tot}(\mu_B)$	$d_{av}(\text{Å})$
200	-7,633	0,000	1,421	-7,526	0,000	1,421
300	-7,917	0,000	1,421	-7,810	0,000	1,421
400	-7,883	0,000	1,421	-7,775	0,000	1,421
500	-7,873	0,000	1,421	-7,765	0,000	1,421
600	-7,876	0,000	1,421	-7,768	0,000	1,421
700	-7,881	0,000	1,421	-7,773	0,000	1,421

Outro teste de convergência realizado foi para os pontos  $\mathbf{k}$ , onde variamos a grade de 1x1x1 até 6x6x1 destacando as mesmas propriedades anteriormente mensuradas para os dois casos na Tabela 2. Fizemos também teste de convergência eletrônica para o ciclo de autoconsistência eletrônico, onde variamos o parâmetro de convergência de  $10^{-2}$  eV até  $10^{-7}$  eV, os resultados mostraram pouca diferença a partir de  $10^{-3}$  eV conforme mostra a Tabela 3.

Figura 11 – Energia de ligação por valores de energia de corte para o GRPR e GROD.



(o autor)

Tabela 2 – Teste de malha de pontos  $\mathbf{k}$  para o GRPR e GROD.

	GRPR			GROD		
<b>kpoints</b>	$E_b$ (eV)	$m_{tot}(\mu_B)$	$d_{av}(\text{Å})$	$E_b$ (eV)	$m_{tot}(\mu_B)$	$d_{av}(\text{Å})$
1x1x1	-7,850	4,000	1,421	-7,754	2,000	1,421
2x2x1	-7,877	0,000	1,421	-7,769	0,000	1,421
3x3x1	-7,875	0,444	1,421	-7,768	0,222	1,421
4x4x1	-7,876	0,000	1,421	-7,768	0,000	1,421
5x5x1	-7,876	0,000	1,421	-7,768	0,080	1,421
6x6x1	-7,876	0,000	1,421	-7,768	0,000	1,421

Tabela 3 – Teste de convergência eletrônica (EDIFF) para o GRPR e GROD.

	GRPR			GROD		
<b>EDIFF</b>	$E_b$ (eV)	$m_{tot}(\mu_B)$	$d_{av}(\text{Å})$	$E_b$ (eV)	$m_{tot}(\mu_B)$	$d_{av}(\text{Å})$
$10^{-2}$	-7,876	0,002	1,421	-7,768	0,002	1,421
$10^{-3}$	-7,876	0,003	1,421	-7,768	0,004	1,421
$10^{-4}$	-7,876	0,000	1,421	-7,768	0,001	1,421
$10^{-5}$	-7,876	0,000	1,421	-7,768	0,000	1,421
$10^{-6}$	-7,876	0,000	1,421	-7,768	0,000	1,421
$10^{-7}$	-7,876	0,000	1,421	-7,768	0,000	1,421

Por fim, realizamos também teste de convergência em relação à convergência em força, onde variamos o parâmetro EDIFFG de 0,100 eV/Å até 0,005 eV/Å conforme a Tabela 4.

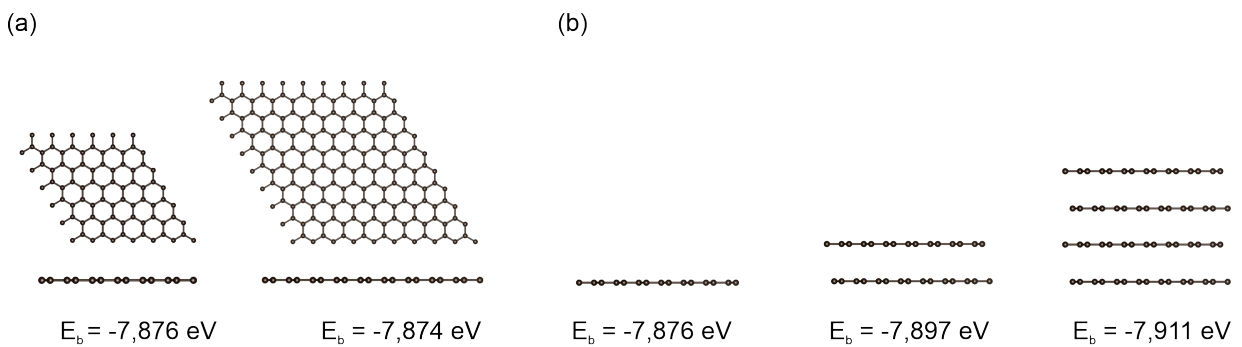
Tabela 4 – Teste de convergência de força (EDIFFG) para o GRPR e GROD.

<b>EDIFFG</b> (eV/Å)	<b>GRPR</b>			<b>GROD</b>		
	<b>E<sub>b</sub></b> (eV)	<b>m<sub>tot</sub></b> ( $\mu_B$ )	<b>d<sub>av</sub></b> (Å)	<b>E<sub>b</sub></b> (eV)	<b>m<sub>tot</sub></b> ( $\mu_B$ )	<b>d<sub>av</sub></b> (Å)
0,100	-7,876	0,000	1,421	-7,768	0,000	1,421
0,050	-7,876	0,000	1,421	-7,768	0,000	1,421
0,025	-7,876	0,000	1,421	-7,768	0,000	1,421
0,015	-7,876	0,000	1,421	-7,768	0,000	1,421
0,010	-7,876	0,000	1,421	-7,768	0,000	1,421
0,005	-7,876	0,000	1,421	-7,768	0,000	1,421

A partir dos testes de convergência, determinamos os parâmetros para a realização das simulações e análise das principais propriedades dos sistemas. Todos os cálculos foram realizados utilizando uma caixa de simulação de periódica no plano xy e um vácuo computacional em z de 17 Å. Em relação à expansão dos orbitais de Kohn-Sham a partir de ondas planas utilizamos 600 eV como energia de corte (ENCUT) e uma grade de 4x4x1 pontos  $\mathbf{k}$ . Para a convergência eletrônica (EDIFF) utilizamos  $1,0 \times 10^{-6}$ , enquanto para a convergência de força (EDIFFG) 0,015 eV/Å. No próximo capítulo abordaremos os resultados obtidos, bem como uma análise das principais propriedades calculadas para os sistemas.

Realizamos também um teste de tamanho de supercélula comparando uma supercélula  $6 \times 6$  com uma  $8 \times 8$  a partir das energias de ligação a fim de também otimizar a relação custo computacional  $\times$  precisão. Podemos ver na Figura 12 que não houve diferença significativa e devido ao fato da supercélula  $6 \times 6$  comportar a molécula e ter menor custo computacional, ela foi a escolhida. Realizamos também o teste do empilhamento de folhas de grafeno (grafite), onde, mostramos que simular o grafeno (2D), para adsorção já é suficiente mesmo quando pensando em uma possível aplicação utilizando eletrodos de carbono (3D). Houve um pequeno acréscimo na magnitude da energia de ligação à medida que aumentamos as folhas, mas como foi um aumento ínfimo não justifica-se a utilização de mais de uma folha.

Figura 12 – (a) Comparação das supercélulas  $6 \times 6$  e  $8 \times 8$  com vista superior, frontal e destacando a energia de ligação a fim de comparação. (b) Comparação a cerca do empilhamento de camadas do grafeno 1, 2 e 4 camadas destacando a energia de ligação como comparativo.



(o autor).



## 3 Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentaremos os principais resultados do trabalho. Exploraremos a caracterização dos sistemas separadamente, tanto da molécula quanto dos seis substratos (GRPR, GRMV, GRND, GROD, GRNA e GROA) para adsorção. Posteriormente, abordaremos as adsorções efetuadas da molécula (GLY) nos seis substratos (GRPR, GRMV, GRND, GROD, GRNA e GROA).

### 3.1 Caracterização dos Substratos e da Molécula

A caracterização e análise dos adsorventes (substratos) e do adsorbato (GLY) foram realizadas através da comparação de suas propriedades com resultados advindos da literatura, além de uma comparação entre os substratos a fim de compreender quais seriam mais promissoras. A utilização de uma supercélula de grafeno 6x6x1 se deu principalmente a partir das análises de tamanho de supercélula feitas em nossos testes metodológicos e em concordância com Moraes (2023), devido ao fato de se tratar de um tamanho de supercélula suficiente para comportar a molécula sem que houvesse interação com suas imagens periódicas. Podemos observar na Figura 13 os substratos utilizados para adsorção.

Figura 13 – Vista superior e frontal de uma supercélula com 72 átomos para o GRPR, GRND e GROD, 71 para o GRMV e 73 para o GRNA e GROA, dos substratos utilizados para as adsorções.

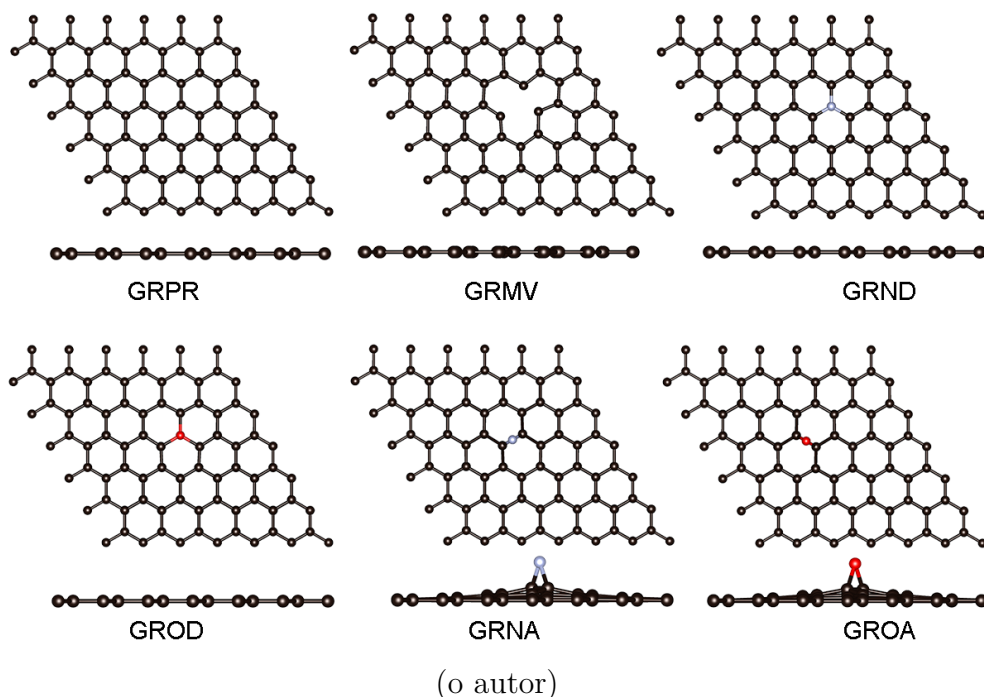


Tabela 5 – Comparação das propriedades dos substratos com trabalhos da literatura: energia de ligação ( $E_b$ ), momento magnético ( $m_{tot}$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ), energia de vacância ( $E_{vac}$ ), energia de dopagem ( $E_{dop}$ ), energia de adsorção ( $E_{ad}$ ), distância média carbono-heteroátomo ( $d_{C-Het}$ ), e número de coordenação efetivo (ECN) (SOUSA et al., 2022)<sup>1</sup>, (ELIAS et al., 2009)<sup>2</sup>, (ZHU et al., 2020)<sup>3</sup>, (MEHMOOD et al., 2013)<sup>4</sup>.

SUBS	GRPR	GRMV	GRND	GROD	GRNA	GROA
$E_b$ (eV)	-7,876 (-7,878) <sup>1</sup>	-7,768 (-7,769) <sup>1</sup>	-7,827	-7,768	-7,781	-7,798
$m_{tot}$	0,000 (0,000) <sup>1</sup>	1,500 (1,500) <sup>1</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000
$d_{av}$	1,421 (1,420) <sup>2</sup>	1,423 (1,410) <sup>2</sup>	1,421	1,420	1,426	1,426
$E_{vac}$	-	7,710 (7,707) <sup>1</sup>	-	-	-	-
$E_{dop}$	-	-	-12,061	-7,820(-8,370) <sup>4</sup>	-	-
$E_{ad}^{Het}$	-	-	-	-	-0955	-2,158(-2,390) <sup>4</sup>
$d_{C-Het}$	-	-	1,408	1,484(1,486) <sup>3</sup>	1,464	1,465(1,466) <sup>3</sup>
ECN	3,000	2,952	3,000	2,994	2,928	2,930

Na Tabela 5 podemos ver a comparação de algumas propriedades básicas dos substratos como energia de ligação ( $E_b$ ), momento magnético total ( $m_{tot}$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ), energia de vacância ( $E_{vac}$ ), energia de dopagem ( $E_{dop}$ ), energia de adsorção do heteroátomo ( $E_{ad}^{Het}$ ) e número de coordenação efetivo (ECN) em comparação com os respectivos valores relatados na literatura. Para o GRPR, Sousa et al. (2022) relataram ausência de momento magnético conforme obtivemos e o valor de  $E_b$  de -7,878 eV, que condiz com o nosso valor alcançado de 7,876 eV, já para o  $d_{av}$  obtivemos o valor de 1,421 Å, que está em acordo com o valor relatado por Elias et al. (2009) que foi de 1,420 Å.

Para o GRMV, a magnitude de  $E_b$  reduziu 0,108 eV em comparação com o GRPR, porém, sua reatividade aumentou e o substrato passou a apresentar momento magnético total com o valor de 1,500  $\mu_B$ . Os valores de  $E_b$  e  $m_{tot}$  estão condizentes com os valores relatados por Sousa et al. (2022). Calculamos também a energia de vacância, que é a energia necessária para retirar um átomo do substrato e formar a vacância, chegamos ao valor de 7,710 eV que está dentro do valor relatado (SOUSA et al., 2022). O valor de  $d_{av}$  apesar de ainda estar dentro da margem aceitável apresenta uma variação maior, conforme abordado por Morais (2023) isso se dá devido à *flag* ISIF que realiza o controle da otimização dos principais graus de liberdade da relaxação estrutural, em nossos cálculos utilizamos ISIF=0, para o qual não é calculado o tensor de *stress*, apresentando  $d_{av}$  de 1,423 Å e Morais (2023) com ISIF=0 obteve o valor de 1,421 Å, já para ISIF=3, onde é calculado o tensor de *stress*, ele relatou o valor de 1,417 Å, que é mais próximo do valor relatado por Elias et al. (2009).

Para o GRND, observamos uma diminuição na energia de ligação de magnitude de 0,049 eV em comparação ao GRPR. O substrato não apresentou momento magnético total. O valor de  $d_{av}$  foi exatamente o mesmo do GRPR, devido à proximidade do tamanho (raio atômico) do átomo de nitrogênio que é similar ao do carbono. Obtivemos  $E_{dop}$  no valor de

-12,061 eV, que representa a energia necessária para dopar a monovacância com um átomo de nitrogênio. Além disso, encontramos  $d_{C-Het}$  de 1,408 Å e ECN de 3,000.

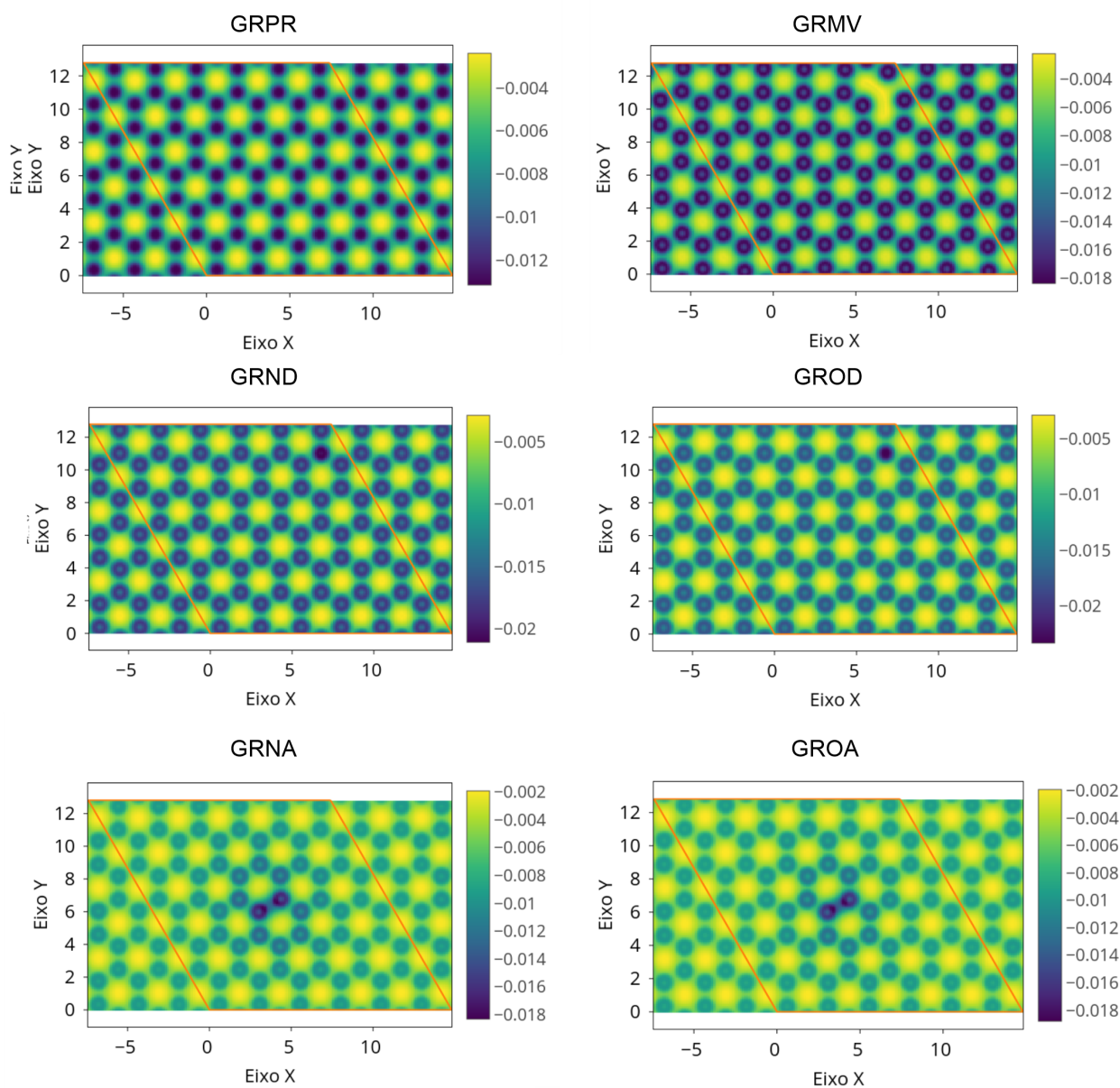
Para o GROD, observamos uma diminuição na magnitude da energia de ligação de 0,108 eV em comparação ao GRPR. Assim como o GRND não houve momento magnético total. O valor de  $d_{av}$  foi de 1,420 Å, novamente devido à proximidade do raio atômico do oxigênio em comparação ao carbono. Para a energia de dopagem obtivemos -7,820 eV, 0,555 eV menor que o valor relatado por Zhu et al. (2020) que é um trabalho utilizando DFT que utiliza ENCUT de 500 eV (utilizamos 600 eV neste trabalho), supercélula  $4 \times 4 \times 1$  (neste trabalho,  $6 \times 6 \times 1$ ) e vácuo computacional para eliminar interação nas imagens periódicas de 13 Å (no presente trabalho, 17 Å), o que pode influenciar nos resultados.

No caso do GRNA, foram realizados testes para determinar o sítio de adsorção mais estável do heteroátomo (*top*, *bridge* e *hollow*). Verificamos que o sítio *bridge* foi o mais estável e, portanto, foi utilizado para as adsorções. O GRNA apresentou uma diminuição na magnitude da energia de ligação de 0,095 eV em relação ao GRPR, e não apresentou momento magnético. O valor de  $d_{av}$  foi de 1,426 Å, e  $d_{C-Het}$  foi de 1,46 Å, justificando o leve aumento no comprimento médio de ligação. A energia de adsorção do heteroátomo  $E_{ad}^{Het}$  foi de -0,955 eV.

Para o GROA, também realizamos testes para determinar o sítio de adsorção mais estável do heteroátomo, no qual encontramos o sítio *bridge*. O GROA apresentou uma diminuição de 0,078 eV na magnitude da energia de ligação em comparação ao GRPR. Assim como o GRNA não apresentou momento magnético total. O valor de  $d_{av}$  foi de 1,426 Å, o mesmo apresentado para o GRNA. Obtivemos 1,465 Å para  $d_{C-Het}$ , o que é condizente com o relatado por Zhu et al. (2020). Quanto ao valor da energia de adsorção  $E_{ad}^{Het}$ , encontramos o valor de -2,158 eV, o que representa 9,7% de magnitude menor que o relatado por Mehmood et al. (2013).

Realizamos também um cálculo para verificar o mapa de potencial eletrostático dos substratos. O objetivo consistiu em elucidar o que as diferentes funcionalizações do substrato fazem com a superfície de energia potencial. Os gráficos com o mapa de potencial eletrostático plotados usando a biblioteca sisl (PAPIOR, 2023) podem ser vistos na Figura 14.

Figura 14 – Mapa de potencial eletrostático dos seis substratos que mostram as alterações na superfície de energia potencial.

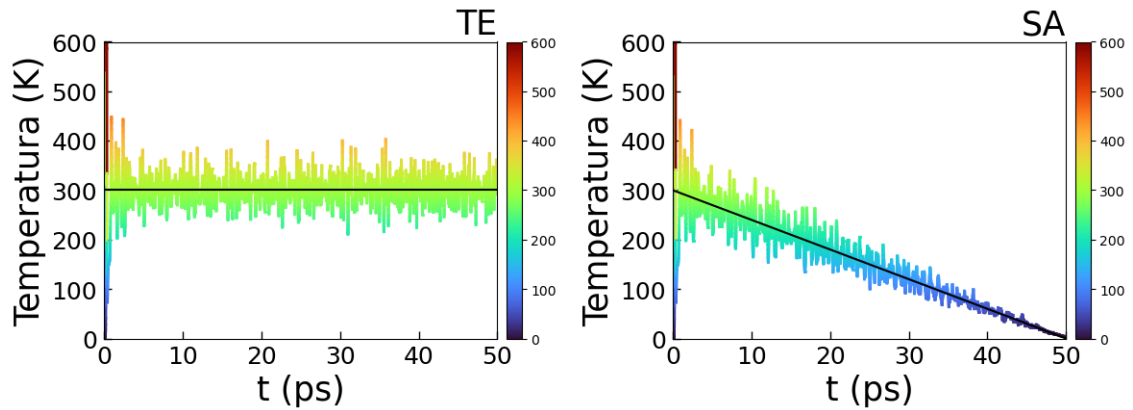


(o autor)

## 3.2 Adsorções

Após a caracterização dos substratos, realizamos as adsorções, onde inicialmente, para as adsorções utilizamos 10 configurações tentativas para cada substrato, onde buscamos cobrir possíveis e diversos sítios de adsorções. Após analisar os resultados das configurações tentativas, selecionamos as mais promissoras para realizar simulações de AIMD. Essas simulações incluíram dois tipos: termalização (TE), mantendo a temperatura constante (300 K) durante toda a simulação, e o *simulated annealing* (SA), em que a temperatura é progressivamente reduzida de 300 K até 0 K. Podemos ver na Figura

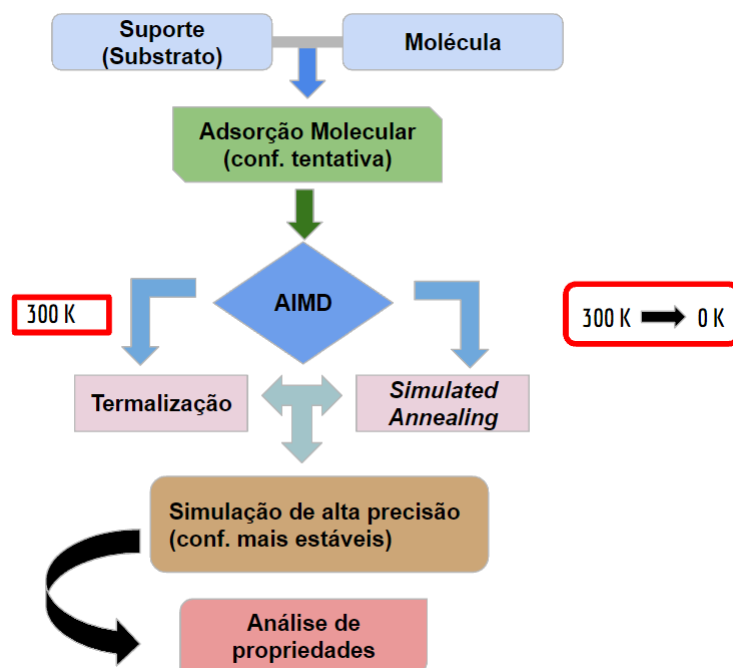
Figura 15 – Temperatura por tempo durante os 50 picossegundos de simulação no processo de termalização, à esquerda, e do processo de *simulated annealing*, à direita.



(o autor).

15 a representação dos processos da AIMD. Ambas as simulações foram realizadas no *ensemble* canônico (NVT). Após a AIMD, que gerou vários *snapshots*, selecionamos um novo conjunto de configurações não equivalentes, levando em conta critérios de diversidade configuracional e estabilidade. Em seguida, realizamos uma nova otimização, utilizando parâmetros mais elevados, para abordar as 5 configurações mais estáveis e não equivalentes, visando a comparação das principais propriedades. Podemos ver na Figura 16 uma representação esquemática do processo metodológico utilizado.

Figura 16 – Fluxograma representando a metodologia empregada para a realização das adsorções.

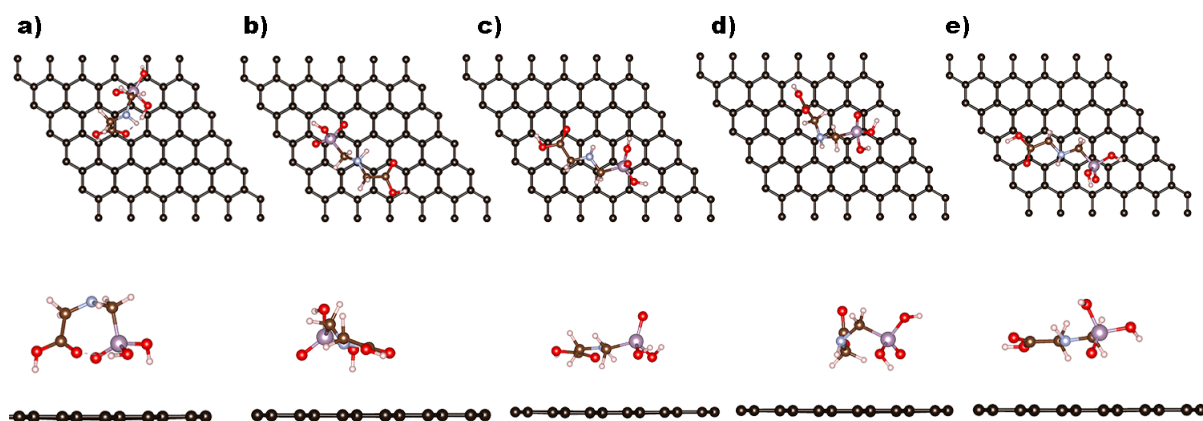


(o autor).

## GLY/GRPR

A partir da AIMD selecionamos novos conjuntos não equivalentes que foram otimizados. Dentre esses, escolhemos as cinco configurações mais estáveis e não equivalentes para realizar uma análise detalhada de suas principais propriedades. Na Figura 17, é possível observar as posições em que a molécula se estabilizou, proporcionando uma comparação do impacto da posição nas propriedades calculadas.

Figura 17 – As 5 configurações não-equivalentes mais estáveis para o sistema GLY/GRPR.



(o autor).

Para a caracterização, calculamos propriedades como:  $\Delta E_{\text{tot}}$ , que representa a variação da energia total em relação à configuração mais estável, e  $E_{\text{ad}}$ , que indica a energia de adsorção entre o substrato e a molécula. Esta última mensura a magnitude e o tipo da interação entre os sistemas. Outra propriedade calculada foi  $d_{\text{mol-subst}}$ , crucial para caracterizar o tipo de interação, já que interações fortes tendem a apresentar uma distância de separação nula devido às alterações nos sistemas iniciais. Calculamos também o momento magnético total  $m_{\text{tot}}$ , importante para avaliar a reatividade do sistema pós-adsorção. Os valores dessas propriedades podem ser encontrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Comparação das propriedades das cinco configurações mais estáveis e não-equivalentes de adsorção para GLY/GRPR.

Configurações	a)	b)	c)	d)	e)
$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	0,000	0,238	0,246	0,262	0,302
$E_{\text{ad}}$ (eV)	-0,899	-0,660	-0,652	-0,636	-0,597
$m_{\text{tot}}$ ( $\mu_B$ )	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$d_{\text{mol-subst}}$ (Å)	2,405	2,416	2,760	2,670	2,723

Na configuração a), que é a mais estável, observamos que a molécula sofre uma torção para aproximar seus dois grupos funcionais da extremidade, carboxila e fosfonato, do substrato. Esta configuração apresenta uma energia de adsorção ( $E_{\text{ad}}$ ) de -0,899 eV,

caracterizando uma fisissorção. Não há presença de momento magnético e a distância entre a molécula e o substrato ( $d_{\text{mol-subst}}$ ) é de 2,405 Å.

Na configuração b), a segunda mais estável, não ocorre a torção molecular induzida. A molécula se dispõe lateralmente na horizontal. Essa alteração na disposição resulta em um aumento de 0,238 eV na magnitude da energia total, o que leva a uma energia de adsorção de -0,660 eV. Não há momento magnético e a  $d_{\text{mol-subst}}$  aumenta levemente para 2,416 Å.

Similarmente, a configuração c) apresenta uma diminuição na magnitude da energia total de 0,246 eV em comparação com a mais estável. Houve também um leve aumento na magnitude de  $E_{\text{ad}}$ , refletido no aumento sutil de  $d_{\text{mol-subst}}$ .

Já a configuração d), semelhante à configuração a), exhibe uma torção na molécula, aproximando os grupos funcionais da carboxila e fosfonato. No entanto, o "eixo" de torção nesta configuração é o átomo de carbono ligado ao fósforo, enquanto na configuração a) o "eixo" foi o átomo de nitrogênio. A energia total diminuiu em magnitude em 0,262 eV, resultando em um  $E_{\text{ad}}$  de -0,597 eV e  $d_{\text{mol-subst}}$  de 2,670 Å.

Finalmente, a configuração e) apresenta uma disposição molecular mais planar. O  $\Delta E_{\text{tot}}$  é de 0,302 eV, com um  $E_{\text{ad}}$  de -0,597 eV, 33,59% maior em magnitude em relação à configuração mais estável, e  $d_{\text{mol-subst}}$  2,723 Å.

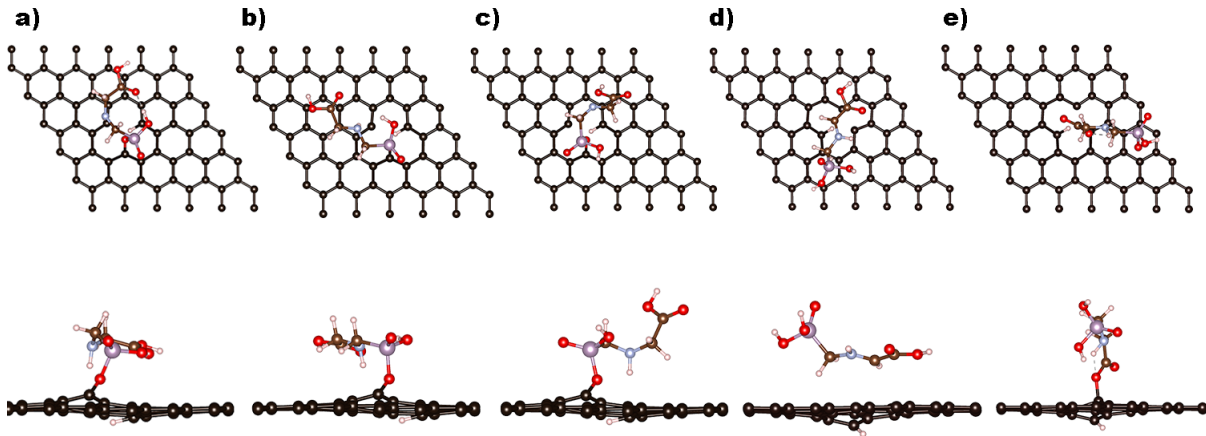
Vale destacar que da configuração mais estável para a quinta mais estável, a variação da energia total ficou entre 0 e 300 eV, o que indica que em um ambiente real, onde estão presentes outros elementos de influência (solvente, impurezas, etc.) todas essas configurações são possíveis.

### GLY/GRMV

Como mencionado anteriormente, o substrato GRMV demonstra alta reatividade, o que pode ser confirmado observando a Figura 18, que exhibe as configurações resultantes das interações. Em todas as configurações de adsorção GLY/GRMV, observamos quimissorção devido à elevada reatividade do substrato. Na Tabela 7, são apresentados os valores das principais propriedades, sendo os valores de  $E_{\text{ad}}$  estimados (indicados pelo símbolo  $\approx$ ). Isso se deve ao fato de que em processos dissociativos, essa energia se refere a uma energia de estabilização, demonstrando uma grande contribuição da energia de interação e uma alta penalidade associada ao termo da energia de distorção devido à dissociação molecular.

Na configuração a), que é a mais estável, ocorre um processo dissociativo em que um átomo de hidrogênio da molécula é incorporado na borda do sítio da vacância, enquanto a molécula se liga ao substrato através de outro átomo de carbono que compõe a vacância, proveniente de um oxigênio do grupo fosfonato. Os resultados obtidos são:  $E_{\text{ad}} = -2,462$  eV, e  $m_{\text{tot}} = 2,0 \mu_B$ , indicando alta reatividade do sistema, mesmo após a adsorção.

Figura 18 – As cinco configurações mais estáveis e não-equivalentes para GLY/GRMV.



(o autor).

Tabela 7 – Comparação das propriedades das cinco configurações mais estáveis para o sistema GLY/GRMV.

Configurações	a)	b)	c)	d)	e)
$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	0,000	0,187	0,363	0,772	0,989
$E_{\text{ad}}$ (eV)	$\approx -2,462$	$\approx -2,275$	$\approx -2,099$	$\approx -1,690$	$\approx -1,474$
$m_{\text{tot}}$ ( $\mu_B$ )	2,0	2,0	2,0	0,0	0,0
$d_{\text{mol-sub}}$ (Å)	0,000	0,000	0,000	2,385	0,000

Para nenhuma das configurações GLY/GRMV foi possível calcular o  $d_{\text{mol-sub}}$  devido à ocorrência de ligações químicas entre molécula e substrato, com exceção da configuração d), na qual, após a perda de um átomo de hidrogênio da molécula para o substrato a distância  $d_{\text{mol-sub}}$  fica da ordem de 2,385 Å.

As configurações b) e c) (segunda e terceira mais estáveis), também apresentam a incorporação no substrato de um átomo de hidrogênio da molécula, com a ligação do restante da molécula ao substrato ocorrendo via átomo de oxigênio do grupo fosfonato na borda da vacância. A diferente disposição geométrica da molécula nesse processo resulta em uma diminuição da estabilidade de 0,187 e 0,363 eV, respectivamente, das configurações b) e c) em comparação com configuração a).

Para a configuração d), houve um processo dissociativo durante a simulação, porém, a molécula não permaneceu ligada ao substrato, apresentando  $\Delta E_{\text{tot}} = 0,772$  eV, com  $E_{\text{ad}} = -1,690$  eV. Diferentemente das outras configurações, a ausência de ligação química entre molécula e substrato e a ligação do átomo de hidrogênio na região da vacância foram suficientes para eliminar o momento magnético total do sistema composto.

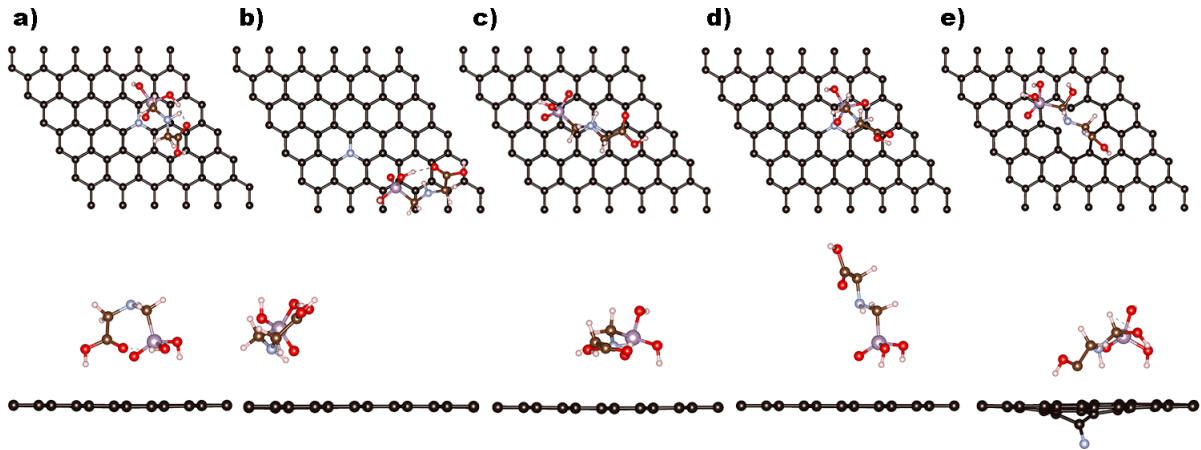
Na configuração e) o oxigênio que se liga ao substrato vem do grupo carboxílico. Para essa configuração a energia total apresentou um maior distanciamento energético de estabilização, 0,989 eV, e  $E_{\text{ad}} = -1,474$  eV com supressão do momento magnético total.



## GLY/GRND

Para o GRND, onde o nitrogênio substitui um átomo de carbono na rede, observamos um comportamento semelhante ao do GRPR no processo de adsorção da molécula de GLY. A estrutura das cinco configurações mais estáveis e não equivalentes. Pode ser vista na Figura 19.

Figura 19 – As cinco configurações mais estáveis e não equivalentes para GLY/GRND.



(o autor).

Predominantemente, a interação molécula-substrato com o GRND ocorreu via forças de van der Waals, indicando predominância de interações do tipo fisissorção. Houve apenas um caso em que observamos forte repulsão entre a molécula e o substrato na região do heteroátomo, resultando na destabilização do substrato. Os valores das principais propriedades podem ser vistos na Tabela 8.

Tabela 8 – Comparação das propriedades das cinco configurações mais estáveis e não equivalentes para o sistema GLY/GRND.

Configurações	a)	b)	c)	d)	e)
$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	0,000	0,305	0,307	0,462	10,769
$E_{\text{ad}}$ (eV)	-0,976	-0,671	-0,669	-0,513	$\approx 9,794$
$m_{\text{tot}}$ ( $\mu\text{B}$ )	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0
$d_{\text{mol-subst}}$ (Å)	2,394	2,638	2,565	2,376	0,000

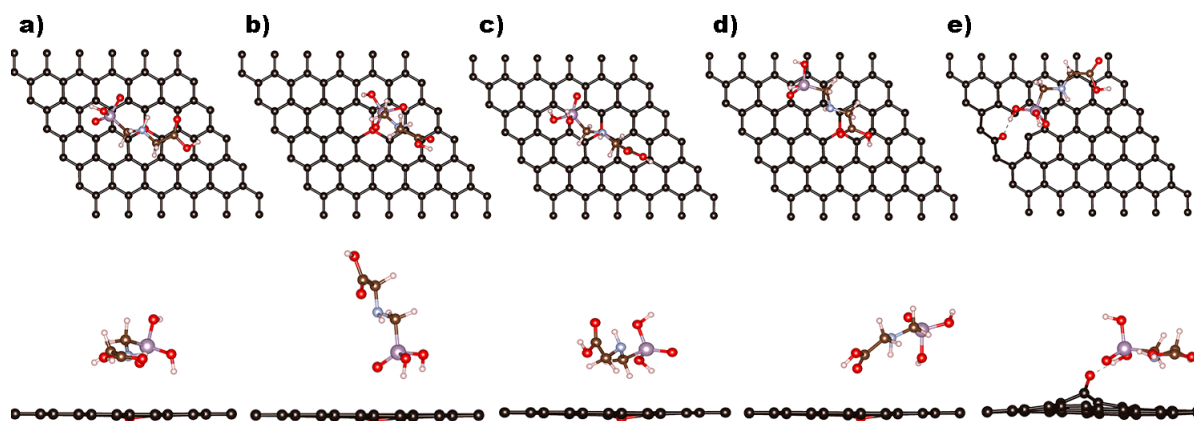
Analisando as configurações de a) até d) observamos algumas características interessantes que remetem à fisissorção (predomínio da interação de van der Waals), resultando em uma diminuição da estabilidade e na magnitude de  $E_{\text{ad}}$ , como evidenciado na Tabela 8. A configuração a) mostra que, similar ao sistema GLY/GRPR mais estável, a molécula sofre uma torção que aproxima os dois grupos funcionais das extremidades moleculares. Nas configurações b) e c), observamos a similaridade nos valores de energia relativa total e energia de adsorção, apesar da molécula estar posicionada na região vizinha ao heteroátomo

e sobre a região do heteroátomo, respectivamente. Na configuração d) fica evidente a diminuição da estabilidade causada pelo posicionamento quase vertical da molécula em relação ao substrato. Por fim, a configuração e) mostra a alta desestabilização com caráter repulsivo associado ao heteroátomo de nitrogênio, causando o rompimento da ligação no substrato induzindo momento magnético total ( $1,000 \mu_B$ ).

### GLY/GROD

Ao considerar o substrato GROD, observamos uma sequência de configurações de alta estabilidade para o sistema GLY/GROD que difere do caso GLY/GRND. Isso destaca a importância dos heteroátomos escolhidos nos processos de dopagem e, conseqüentemente, na funcionalização dos substratos à base de carbono. As cinco configurações mais estáveis e não-equivalentes para GLY/GROD são apresentadas na Figura 20.

Figura 20 – As cinco configurações mais estáveis e não-equivalentes para o GLY/GROD.



As propriedades calculadas para as configurações mais estáveis estão listadas na Tabela 9. Na configuração a) a molécula se orienta horizontalmente sobre a região do heteroátomo, apresentando  $E_{ad}$  com valor de  $-0,714$  eV, e uma distância molécula-substrato,  $d_{mol-subst}$  de  $2,552$  Å. Já na configuração b), a molécula se dispõe verticalmente, com o grupo fosfonato mais próximo do substrato, resultando em  $\Delta E_{tot}$  de  $0,106$  eV,  $E_{ad}$  de  $-0,608$  eV e  $d_{mol-subst}$  de  $2,231$  Å, um valor menor do que na configuração mais estável. Para a configuração c), a molécula se orienta horizontalmente, com  $\Delta E_{tot}$  de  $0,160$  eV,  $E_{ad}$  de  $-0,554$  eV e  $d_{mol-subst}$  de  $2,715$  Å. A configuração d), apresenta valores muito semelhantes aos da configuração c) com o grupo carboxílico ficando ligeiramente mais próximo do substrato, resultando em  $\Delta E_{tot}$  de  $0,161$  eV,  $E_{ad}$  de  $-0,553$  eV e  $d_{mol-subst}$  de  $2,862$  Å. Na configuração e), a interação rompe uma ligação do átomo de oxigênio dopado no substrato, o qual interage com o oxigênio presente no grupo fosfonato. Obtivemos  $\Delta E_{tot}$  de  $1,375$  eV. Para  $E_{ad}$ , como houve um processo dissociativo a energia é um valor estimado, que foi de  $0,661$  eV. Essa configuração não apresenta  $m_{tot}$  mesmo após a dissociação.

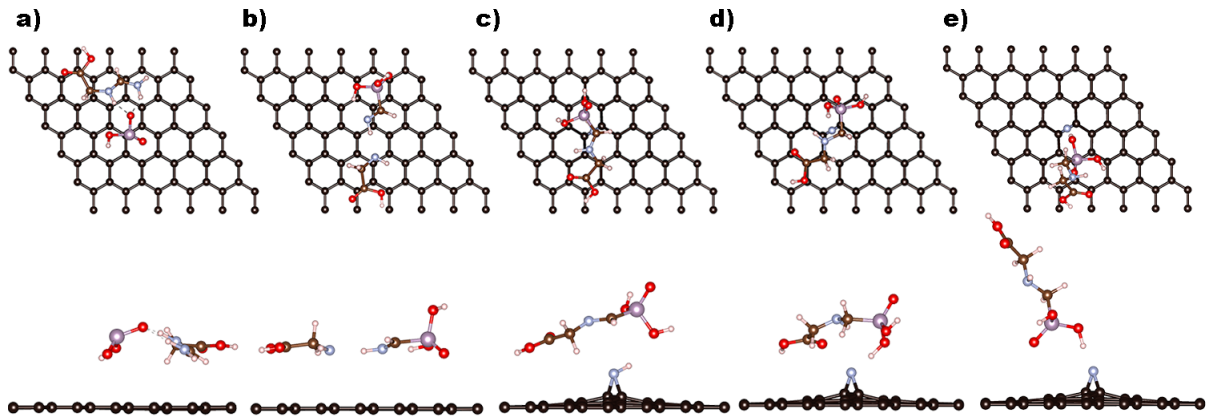
Tabela 9 – Comparação das propriedades das cinco configurações mais estáveis e não equivalentes para o GLY/GROD.

Configurações	a)	b)	c)	d)	e)
$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	0,000	0,106	0,160	0,161	1,375
$E_{\text{ad}}$ (eV)	-0,714	-0,608	-0,554	-0,553	$\approx 0,661$
$m_{\text{tot}}$ ( $\mu_B$ )	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$d_{\text{mol-subst}}$ (Å)	2,552	2,231	2,715	2,862	0,000

### GLY/GRNA

Para o GRNA, onde um átomo de nitrogênio é adsorvido na superfície do grafeno pristino em sítio bridge, obtivemos um resultado diversificado em relação às interações, evidenciando uma grande interação do sítio que contém o *adatom* com o GLY. As cinco configurações não equivalentes mais estáveis para o sistema GLY/GRNA são apresentadas na Figura 21.

Figura 21 – As cinco configurações mais estáveis e não-equivalentes para o GLY/GRNA.



(o autor).

Podemos ver na Tabela 10 os valores das propriedades calculadas para as configurações mais estáveis. Para a configuração a) podemos observar que o átomo de nitrogênio foi incorporado pelo GLY e se dissociou em duas novas moléculas,  $\text{HO}_3\text{P}$  e  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$ , com os radicais interagindo via ligações de hidrogênio. Este sistema apresentou  $E_{\text{ad}}$  valor de  $-4,051$  eV, com a distância mínima dos compostos em relação ao substrato de  $2,714$  Å. Já a configuração b) novamente houve uma incorporação do átomo de nitrogênio e dissociação da molécula, porém foram formados dois compostos diferentes,  $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{P}$  e  $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2$  interagindo via ligação de hidrogênio (N-H). Para a configuração c) o sítio contendo o átomo de hidrogênio capturou um H da molécula que ficou disposta horizontalmente adsorvida próxima ao sítio do átomo adsorvido. A configuração d) a molécula teve uma leve distorção e não perdeu H para o substrato. Para a configuração e) não houve captura do H pelo substrato, adsorvendo verticalmente, aproximando o grupo fosfônico do sítio.

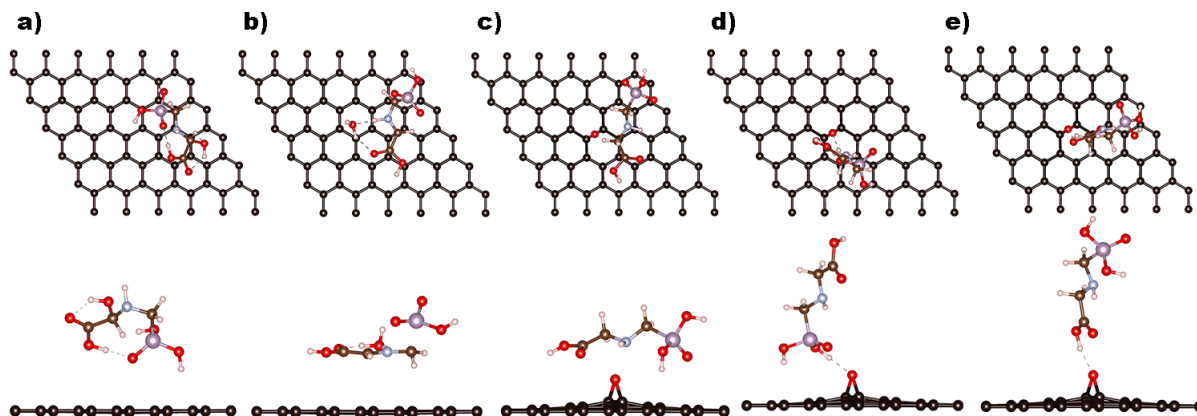
Tabela 10 – Comparação das propriedades das cinco configurações mais estáveis e não equivalentes para o GLY/GRNA.

Configurações	a)	b)	c)	d)	e)
$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	0,000	1,528	2,996	3,210	3,349
$E_{\text{ad}}$ (eV)	$\approx -4,051$	$\approx -2,523$	$\approx -1,055$	-0,842	-0,702
$m_{\text{tot}}$ ( $\mu_B$ )	1,0	1,0	0,9	0,2	0,8
$d_{\text{mol-subst}}$ (Å)	0,000	0,000	0,000	1,492	2,262

### GLY/GROA

Para o GROA, onde um átomo de oxigênio é adsorvido na superfície do grafeno pristino em sítio bridge, uma gama de resultados diferentes foram obtidos e as cinco configurações mais estáveis podem ser vistas na Figura 22 que evidenciam uma forte interação entre o substrato e o GLY.

Figura 22 – As cinco configurações mais estáveis e não-equivalentes para o GLY/GROA.



(o autor).

Os valores das propriedades calculadas para as configurações mais estáveis podem ser encontrados na Tabela 11. Para a configuração a), observamos que o átomo de oxigênio foi incorporado ao GLY e não resultou em uma quebra da molécula. A incorporação se deu no átomo de carbono ligado ao nitrogênio e houve também uma leve torção na molécula aproximando o grupo fosfônico do substrato, a fórmula molecular do novo sistema formado é  $C_3H_8NO_6P$ . Já para a configuração b) houve novamente uma incorporação, porém, com uma quebra da molécula em 2 novos compostos  $PO_3H$  e  $C_3H_7NO_3$ . Para a configuração c) não houve incorporação do átomo de oxigênio e o GLY ficou adsorvido horizontalmente no sítio do *adatom*. Já a configuração d) o GLY é adsorvido verticalmente havendo uma ligação de hidrogênio entre o oxigênio adsorvido e o hidrogênio ligado no oxigênio do grupo fosfônico. Para a configuração e) há novamente uma disposição vertical do GLY, porém, aproximando o grupo carboxílico do substrato e uma ligação de hidrogênio entre o H da molécula e o O do substrato.

Tabela 11 – Comparação das propriedades das cinco configurações mais estáveis e não equivalentes para o GLY/GROA.

Configurações	a)	b)	c)	d)	e)
$\Delta E_{\text{tot}}(\text{eV})$	0,000	0,628	2,740	2,769	3,006
$E_{\text{ad}}(\text{eV})$	$\approx -3,410$	$\approx -2,782$	$\approx -0,670$	-0,641	-0,403
$m_{\text{tot}}(\mu_B)$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$d_{\text{mol-sub}}(\text{Å})$	0,000	0,000	2,391	1,723	1,746

### 3.3 Comparação Entre os Substratos

Após analisar diversas configurações em cada substrato, vamos agora focar nas configurações mais estáveis de cada um para elucidar as diferenças nas interações conforme cada respectiva funcionalização.

As configurações mais estáveis de GLY sobre os substratos puro e dopados com N e O demonstraram um comportamento de interação semelhante ao observado no substrato não dopado, sendo todos caracterizados por uma fraca interação adsorvente-adsorbato.

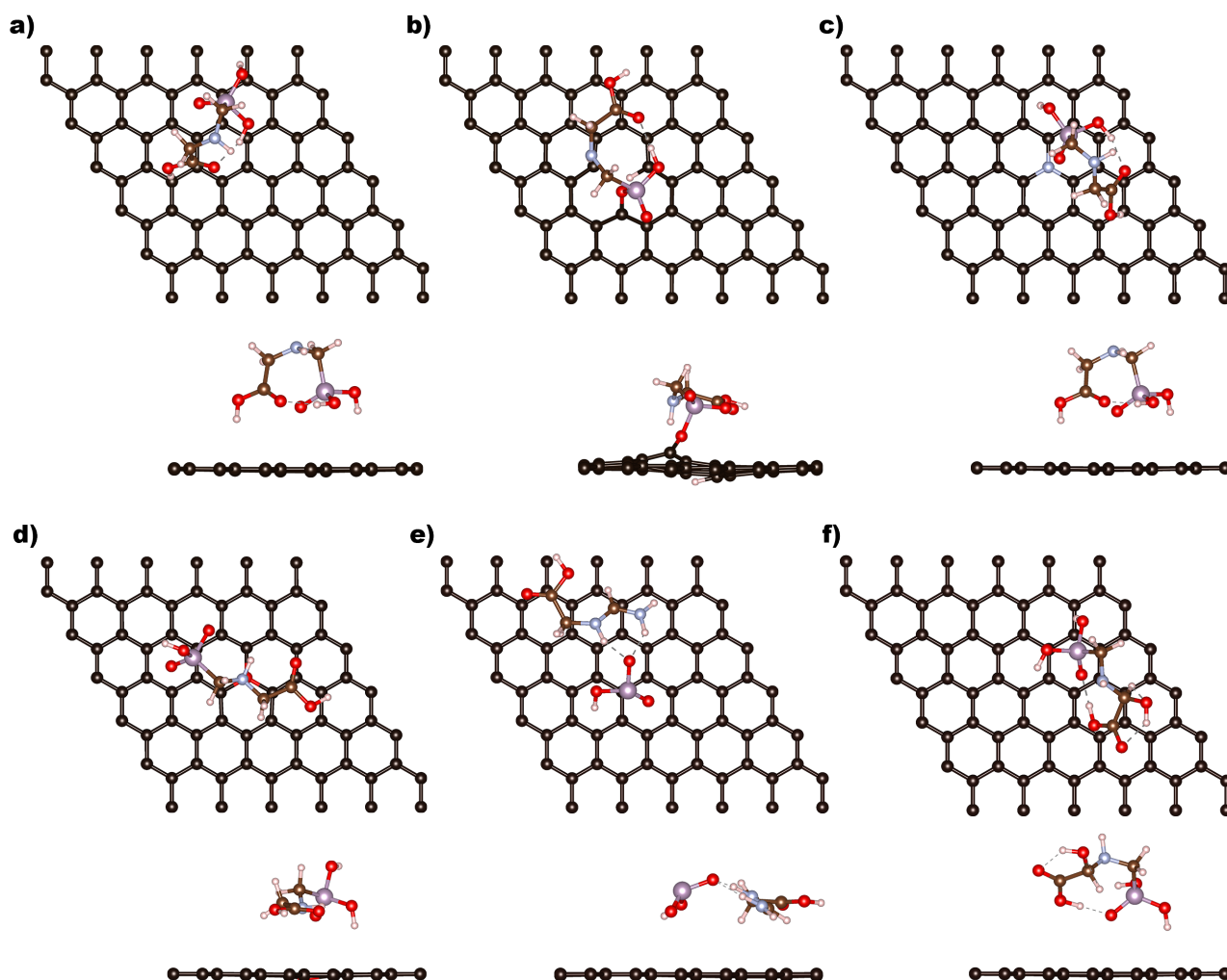
Por outro lado, observamos uma forte interação entre GLY e o substrato na configuração mais estável GLY/GRMV, inclusive com a ocorrência de uma ligação química entre a molécula e o suporte. Isso se deve à maior reatividade desse substrato em comparação com os demais. Já para os sistemas GLY/GRNA e GLY/GROA a molécula incorporou o átomo adsorvido, sendo observado também uma forte interação que resulta em uma separação em dois novos compostos para o caso do GLY/GRNA e uma incorporação sem separação para o caso do GLY/GROA.

O princípio de Sabatier<sup>1</sup> traz esclarecimentos sobre as interações adsorvente-adsorbato, onde podemos verificar que para as configurações GLY/GRPR, GLY/GRND e GLY/GROD, a interação pode ser considerada demasiadamente fraca, enquanto para o GLY/GRMV, GLY/GRNA e GLY/GROA a interação é excessivamente forte, resultando na formação de uma ligação química e envenenamento do substrato ou ainda formação de novos compostos (SABATIER, 1913). Na Figura 24 podemos observar uma análise das principais propriedades dos sistemas.

Para os sistemas anteriormente caracterizados como uma fisissorção podemos observar uma baixa  $E_{\text{ad}}$  ficando em -0,899 eV para o GLY/GRPR, -0,976 eV para o GLY/GRND e -0,714 eV para o GLY/GROD. Corroborando para tal, podemos observar os valores elevados para  $d_{\text{min}}^{\text{GLY-sub}}$  sendo eles 2,405 Å, 2,394 Å, e 2,552 Å, respectivamente. Podemos observar através de  $q$  uma baixa transferência de carga, que não exibem comportamentos

<sup>1</sup> O Princípio de Sabatier oferece uma explicação para a atividade catalítica. Ele postula que a interação entre o catalisador e seus compostos intermediários não deve ser excessivamente forte, pois isso dificultaria a quebra das ligações químicas. Por outro lado, também não deve ser excessivamente fraca, para que a adsorção ocorra eficazmente. Em resumo, existe uma estabilidade ótima que maximiza a atividade catalítica (SABATIER, 1913).

Figura 23 – Configurações mais estáveis de GLY sobre cada substrato: a) GLY/GRPR, b) GLY/GRMV, c) GLY/GRND, d) GLY/GROD, e) GLY/GRNA e f) GLY/GROA.

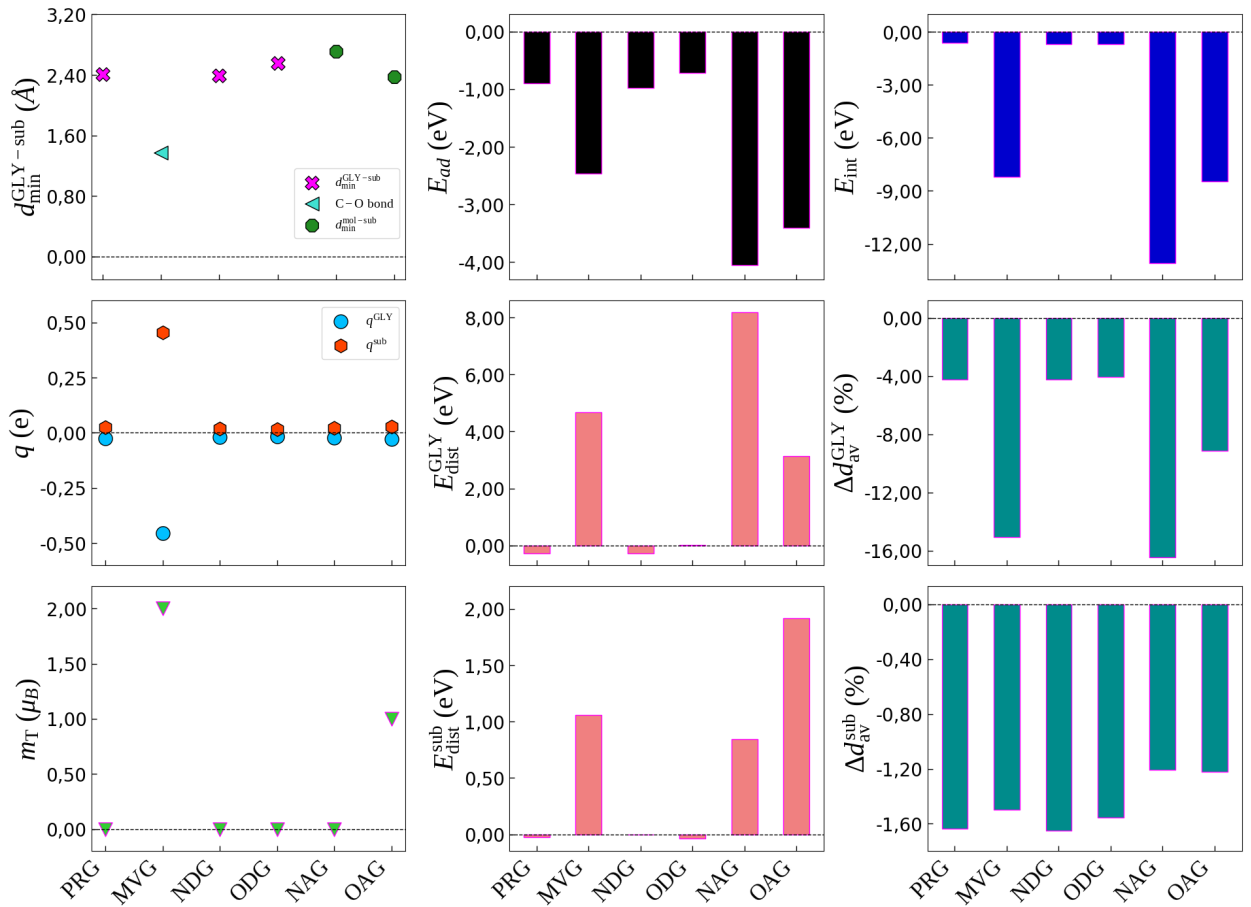


(o autor)

magnéticos,  $m_T$ , e têm uma baixa variação no  $\Delta d_{av}^{GLY}$  (por volta de 4%). Realizamos a decomposição da energia de adsorção por meio de seus termos de interação,  $E_{int}$ , e de distorção do GLY e do substrato,  $E_{dist}^{GLY}$  e  $E_{dist}^{sub}$ , respectivamente. Para os 3 substratos podemos notar que  $E_{ad}$  é dada majoritariamente por  $E_{int}$  que representa aproximadamente 66,5%, 71,6% e 98,3% para GLY/GRPR, GLY/GRND e GLY/GROD, respectivamente, sendo aditiva para os dois primeiros e não aditiva para o último. O segundo termo que mais contribui é a energia de distorção da molécula,  $E_{dist}^{GLY}$ , contribuindo com 30,6 %, 28,1% e 3,5%, respectivamente. Por fim, temos a contribuição da distorção do substrato,  $E_{dist}^{sub}$ , representando 2,9%, 0,3% e 5,2% respectivamente.

Para o sistema GLY/GRMV anteriormente caracterizado como quimissorção juntamente com o envenenamento do substrato, observamos maior  $E_{ad}$ , se comparado com

Figura 24 – Principais propriedades para as configurações de mais baixa energia para os seis sistemas: energia de adsorção ( $E_{ad}$ ), energia de interação ( $E_{int}$ ), energias de distorção ( $E_{dist}^{GLY}$  e  $E_{dist}^{sub}$ )



(o autor).

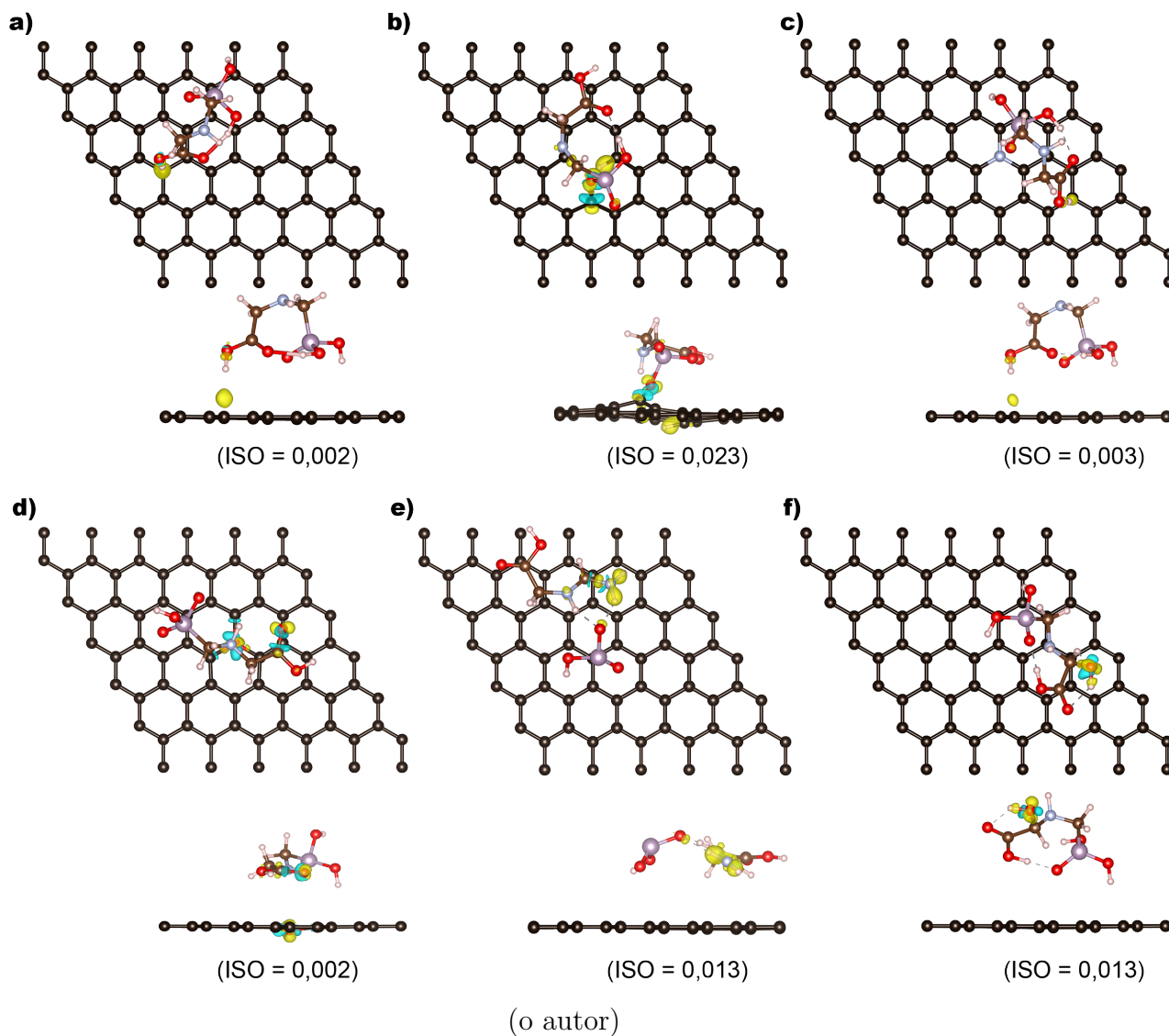
os sistemas anteriores, ficando em  $\approx -2,462$  eV, esse valor elevado é explicado pela alta reatividade da região de vacância. Neste sistema específico, a distância substrato-molécula é dada pelo comprimento de ligação do carbono do substrato com o oxigênio da molécula, C – O bond, que foi de  $1,376$  Å. A decomposição de energia neste cenário apresenta contribuições elevadas das partes, com  $E_{int}$  ficando no valor de  $\approx -8,195$  eV atrelado a uma grande penalidade vindo da energia de distorção da molécula  $\approx 4,674$  eV e da distorção do substrato  $\approx 1,059$  eV. Essa alta interação é refletida numa grande variação do  $\Delta d_{av}^{GLY}$  e  $\Delta d_{av}^{sub}$  que variaram  $-15,08\%$  e  $-1,50\%$  respectivamente. Da análise de carga de Bader podemos notar uma grande transferência de carga, com o GLY recebendo  $-0,455$  e e o substrato doando  $0,455$  e. Como contribuição do processo de dissociação molecular o momento magnético total altera de  $1,5 \mu_B$  no GRMV para  $2,0 \mu_B$  no sistema GLY/GRMV.

Para o sistema GLY/GRNA devido à incorporação do átomo de nitrogênio e a formação de compostos derivados do GLY este sistema apresentou uma grande magnitude de  $E_{ad}$  que foi  $\approx -4,051$  eV evidenciando forte interação de  $\approx -13,079^*$  eV com grande

penalidade da energia de distorção do GLY de  $\approx 8,185$  eV e  $\approx 0,843$  eV para a distorção do substrato. Refletindo no  $\Delta d_{av}^{GLY}$  que ficou  $-16,463\%$  e o  $\Delta d_{av}^{sub}$  no valor  $\approx -1,208\%$ . Não houve grande transferência de carga e o momento magnético total foi de  $1,0 \mu_B$ .

E, finalmente, para o sistema GLY/GROA, onde também tivemos incorporação do *adatom* a energia de adsorção ficou em  $\approx -3,410^*$  eV com a decomposição energética tendo grande contribuição de  $E_{int}$  no valor de  $\approx -8,462$  eV com as penalidades de  $\approx 3,136$  eV para  $E_{dist}^{GLY}$  e de  $\approx 1,916$  eV para  $E_{dist}^{sub}$ . Observamos também uma variação de  $-9,135\%$  no  $\Delta d_{av}^{GLY}$  e  $-1,222\%$  no  $\Delta d_{av}^{sub}$  além de ter apresentado  $m_T$  nulo.

Figura 25 – Vista superior e frontal da diferença de densidade de carga para as configurações de mais baixa energia a) GLY/GRPR, b) GLY/GRMV, c) GLY/GRND, d) GLY/GROD, e) GLY/GRNA e f) GLY/GROA. Os valores das *isosurfaces* (ISO) são exibidos pra cada caso onde o ciano representa carência de carga e o amarelo o acúmulo de carga.



Realizamos uma análise da diferença de densidade de carga com a finalidade de



observar a transferência de carga entre a molécula e substrato, a qual pode ser observada na Figura 25, onde a isosuperfície em amarelo representa o acúmulo de carga e em ciano representa a falta de carga. Apesar de haver uma baixa transferência de carga podemos observar que para o GLY/GRPR há um acúmulo de carga na região entre o substrato e o grupo carboxílico da molécula, um comportamento similar ocorre com o sistema GLY/GRND. Para o sistema GLY/GROD há um leve acúmulo de carga na região do *adatom* do substrato, contudo o grupo majoritariamente participante da transferência de carga continua sendo o grupo carboxílico. No sistema GLY/GRMV há uma grande troca de carga explicado pela grande reatividade causada pela vacância, diferentemente dos outros sistemas, neste, o grupo que participa é o grupo fosfônico que se liga ao substrato a partir de um de seus oxigênios. No sistema GLY/GRNA a região de maior troca é a região em que houve a incorporação do átomo de nitrogênio atrelada à separação em dois novos compostos. E, finalmente, para o sistema GLY/GROA o acúmulo ocorre principalmente na região em que houve a incorporação do átomo de oxigênio.



## 4 Conclusões

Neste trabalho realizamos a caracterização dos substratos (GRPR, GRMV, GRND, GROD, GRNA e GROA) e da molécula de glifosato (GLY). Realizamos uma otimização estrutural, além de analisar como alterações na rede, tais como vacância, dopagens ou adsorções de átomo único afetam as principais propriedades dos substratos. Realizamos também testes de convergência para os parâmetros de cálculos (ENCUT, EDIFF, EDIFFG, KPOINTS) e também testamos o tamanho de supercélula  $6\times 6$  e  $8\times 8$  onde pudemos observar que a supercélula  $6\times 6$  é suficiente (com um menor custo computacional). Testamos também o empilhamento de camadas 1, 2 e 4 camadas, onde constatamos que para estes sistemas, devido ao fato de a adsorção ser uma interação majoritariamente superficial, o grafeno (1 camada) era o suficiente para nossos cálculos. Além disso, comparamos os resultados com os trabalhos disponíveis na literatura, onde constatamos que nossos parâmetros e resultados condizem com os valores relatados por outros trabalhos. Fizemos também cálculos do mapa de potencial eletrostático dos substratos a fim de verificarmos como a superfície de energia potencial se altera com as mudanças na rede, onde pudemos constatar que o grafeno é um material 2D estável e uniforme tendo uma pequena alteração na superfície de energia potencial a partir das modificações realizadas.

A escolha de seis diferentes substrato se deu com o objetivo de abranger uma maior variedade de ambientes químicos possíveis para a adsorção molecular, o que vai de encontro com o grafeno que é comumente sintetizado experimentalmente, visto que o mesmo pode vir a conter impurezas e/ou vacâncias. Foi feita uma investigação inicial a partir de dez configurações tentativas para cada sistema substrato-molécula onde aproximamos o GLY de diferentes formas buscando um entendimento inicial sobre quais sítios da molécula teriam mais afinidade com os substratos.

Após isso, realizamos cálculos de dinâmica molecular *ab-initio*, onde ao inserir temperatura, possibilitamos que o GLY explore a toda a superfície de energia potencial dos substratos. Para todos os substratos realizamos uma termalização em que a temperatura se mantém em 300K do início ao final do processo e também uma técnica de *simulated annealing* onde iniciamos a simulação em 300K com diminuição gradual até 0K.

Do resultado das AIMDs produzimos milhares de *snapshots*, onde selecionamos alguns desses *snapshots* não equivalentes e de mais baixa energia para realizar uma nova otimização estrutural com parâmetros mais elevados (os mesmos descritos na seção metodológica) e após finalizada essa nova otimização conseguimos extrair as principais propriedades dos sistemas adsorvidos. Todos os cálculos *ab-initio* foram realizados utilizando o funcional PBE+D3 que inclui correções de van der Waals, com a utilização do método

PAW sendo executados a partir do pacote computacional VASP.

Para o sistema GLY/GRPR percebemos uma torção no GLY aproximando os grupos carboxílico e fosfonato do substrato indicando uma maior afinidade destes grupos com o grafeno. Este sistema apresentou  $E_{ad}$  no valor de -0,899 eV, onde essa energia de adsorção é dada praticamente pela contribuição da energia de interação, juntamente com  $d_{min}^{GLY-sub}$  no valor de 2,405 Å e com a ausência de momento magnético total neste sistema podemos concluir que ocorreu uma fisissorção, onde possivelmente na utilização como eletrodo de carbono o sistema pristino não seria o ideal pois não geraria sinal ou geraria um sinal muito fraco no eletrodo.

Já para o sistema GLY/GRMV, um hidrogênio que estava ligado a um dos oxigênios do grupo fosfonato se despreendeu e se ligou a um carbono do substrato, enquanto o oxigênio também se ligou a um outro carbono presente na região da vacância. Se tratando de  $E_{ad}$  a magnitude foi bem maior ficando na casa dos  $\approx -2,462$  eV, onde a energia de interação teve grande magnitude, ficando no valor de  $\approx -8,195$  eV, neste sistema tivemos uma grande penalidade vinda de  $\approx 4,674$  eV e  $\approx 1,059$  eV para a molécula e substrato respectivamente. O sistema apresentou  $2,0 \mu_B$  de momento magnético total e como houve processo dissociativo os valores energéticos são aproximados e mensuramos o comprimento de ligação entre o substrato e a molécula que ficou em 1,376 Å. Podemos concluir que neste sistema houve uma quimissorção e, no contexto do uso para um eletrodo, o grafeno com vacância detectaria facilmente a presença de glifosato, porém como os valores de adsorção são altos, maior que -2 eV, impossibilitaria o fácil reuso do substrato pois o mesmo saturaria assim que as vacâncias fossem preenchidas, ou seja, o substrato fica envenenado.

Para o sistema GLY/GRND, tivemos um comportamento bem parecido com o sistema GLY/GRPR, onde há uma torção do GLY a fim de aproximar os grupos carboxílicos e fosfonatos do substrato, a diferença é que neste sistema o "eixo" de torção foi o átomo de nitrogênio do grupo amina. A energia de adsorção,  $E_{ad}$ , ficou em -0,976 eV, com a energia de interação ficando no valor de -0,699 eV e as energias de distorção da molécula e substrato ficando em -0,274 eV e -0,003 eV respectivamente. O sistema não apresentou momento magnético total e  $d_{min}^{GLY-sub}$  foi de 2,394 Å. Semelhantemente ao sistema GLY/GRPR tivemos uma fisissorção o que dificultaria o uso deste substrato como eletrodo devido a dificuldade em captar o sinal.

Para o sistema GLY/GROD obtivemos uma disposição mais horizontal da molécula. A energia de adsorção,  $E_{ad}$ , foi de -0,714 eV, onde a energia de interação representou a maior parte dessa energia ficando no valor de -0,702 eV. A distância mínima substrato-molécula,  $d_{min}^{GLY-sub}$ , foi de 2,552 Å e não houve presença de momento magnético total. Novamente, como nos sistemas GLY/GRPR e GLY/GRND tivemos uma fisissorção e uma baixa magnitude na energia de adsorção dificultando o uso como um eletrodo.

Em relação ao sistema GLY/GRNA o GLY se separou em duas novas moléculas

onde o grupo fosfonato se separou do resto da molécula originando  $\text{HO}_3\text{P}$  e  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2$  com os radicais interagindo entre si via ligações de hidrogênio. A energia de adsorção foi de  $\approx -4,051$  eV, tivemos uma grande interação nesse sistema na casa de  $\approx -13,079$  eV, porém devido a dissociação da molécula tivemos também uma grande penalidade principalmente na energia de distorção da molécula que foi de  $\approx 8,185$  eV e também uma pequena penalidade na energia de distorção do substrato de  $0,843$  eV. Este sistema apresentou momento magnético total de  $1,0 \mu_B$ .

Por fim, o sistema GLY/GROA também incorporou o átomo que estava adsorvido no substrato, porém, diferentemente do sistema GLY/GRNA a molécula não se separou em dois compostos. A energia de adsorção deste sistema foi de  $\approx -3,410$  eV, houve também uma grande interação no sistema no valor de  $\approx -8,462$  eV com uma grande penalização dada pelas energias de distorção da molécula e do substrato que foram  $\approx 3,136$  eV e  $1,916$  eV respectivamente, o sistema não apresentou momento magnético total.

Se considerarmos os seis sistemas, obtivemos adsorções bem distintas e resultados ricos que elucidam melhor a utilização de substratos baseados em grafeno para remoção e/ou detecção de glifosato. Como perspectivas futuras pretendemos ainda seguir fazendo cálculos de DFT com algumas outras modificações nos substratos de grafeno, como por exemplo dopagem com metais de transição. Pretendemos também a realização de simulações de dinâmica molecular clássica para buscarmos entender melhor a interação entre os substratos e o glifosato.

Este trabalho gerou um artigo submetido onde buscamos unir o trabalho realizado nessa dissertação de mestrado com uma colaboração experimental com o grupo GQMate da Universidade Federal de Santa Maria. Da análise via infravermelho conseguimos constatar a formação de novas ligações como, por exemplo a ligação C-O entre o GLY e o GRMV além da incorporação do átomo de hidrogênio pelo GRMV elucidado por uma redução nas bandas de grupos fosfato ligados ao H e aumento nas bandas associadas a ligação P-O. Além de ter sido realizado também análise por espectroscopia Raman que também vai de encontro com nossos resultados teóricos da análise de densidade de carga.



# Referências

- ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, 1999. 23
- AITBALI, Y. et al. Glyphosate based-herbicide exposure affects gut microbiota, anxiety and depression-like behaviors in mice. *Neurotoxicology and teratology*, Elsevier, v. 67, p. 44–49, 2018. 6
- ALAVANJA, M. C. et al. The agricultural health study. *Environmental health perspectives*, v. 104, n. 4, p. 362–369, 1996. 6
- ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 27, n. 5, p. 1208–1209, 1957. 33
- ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Studies in molecular dynamics. i. general method. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 31, n. 2, p. 459–466, 1959. 33
- ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. [S.l.]: Oxford University Press, 2017. 34, 35
- ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 72, n. 4, p. 2384–2393, 1980. 34
- BAI, S. H.; OGBOURNE, S. M. Glyphosate: environmental contamination, toxicity and potential risks to human health via food contamination. *Environmental Science and Pollution Research*, Springer, v. 23, p. 18988–19001, 2016. 6
- BENBROOK, C. M. Trends in glyphosate herbicide use in the united states and globally. *Environmental Sciences Europe*, SpringerOpen, v. 28, n. 1, p. 1–15, 2016. 1, 2
- 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. 23
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, APS, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994. 27, 35
- BØHN, T.; MILLSTONE, E. The introduction of thousands of tonnes of glyphosate in the food chain—an evaluation of glyphosate tolerant soybeans. *Foods*, MDPI, v. 8, n. 12, p. 669, 2019. 6
- BORN, M.; HEISENBERG, W. Zur quantentheorie der molekeln. *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, Springer, p. 216–246, 1985. 14
- BRADSHAW, L. D. et al. Perspectives on glyphosate resistance. *Weed Technology*, Cambridge University Press, v. 11, n. 1, p. 189–198, 1997. 4

- BRUGGEN, A. H. V. et al. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. *Science of the Total Environment*, Elsevier, v. 616, p. 255–268, 2018. 5, 6
- BURNS, A. J.; COLLABORATORS:. Liquid Chromatographic Determination of Glyphosate Technical and Its Formulation: Collaborative Study. *Journal of Association of Official Analytical Chemists*, v. 66, n. 5, p. 1214–1219, 02 2020. ISSN 0004-5756. Disponível em: <<https://doi.org/10.1093/jaoac/66.5.1214>>. 7
- CAMICCIA, M. et al. Determination of glyphosate in breast milk of lactating women in a rural area from parana state, brazil. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, SciELO Brasil, v. 55, 2022. 6
- CANÇADO, G. M. de A. et al. Plantas transgênicas. *Informe Agropecuario, Belo Horizonte*, v. 30, n. 253, p. 14–23, 2009. 1
- CAR, R.; PARRINELLO, M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical review letters*, APS, v. 55, n. 22, p. 2471, 1985. 35
- CARTIGNY, B. et al. Determination of glyphosate in biological fluids by <sup>1</sup>H and <sup>31</sup>P NMR spectroscopy. *Forensic Science International*, Elsevier, v. 143, n. 2-3, p. 141–145, 2004. 7
- CECILIA, D. L.; MAGGI, F. Analysis of glyphosate degradation in a soil microcosm. *Environmental Pollution*, Elsevier, v. 233, p. 201–207, 2018. 7
- CELLIER, M. et al. Determination of glyphosate and ampa in blood can predict the severity of acute glyphosate herbicide poisoning. *Laboratory medicine*, Oxford University Press US, v. 53, n. 4, p. 394–398, 2022. 6
- CHANG, D.-K.; CHENG, S.-F. On the importance of van der waals interaction in the groove binding of DNA with ligands: restrained molecular dynamics study. *International Journal of Biological Macromolecules*, Elsevier, v. 19, n. 4, p. 279–285, 1996. 23
- CHOI, W.; LEE, J.-w. *Graphene: synthesis and applications*. [S.l.]: CRC press, 2011. 8
- CHUNG, D. Review graphite. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 37, p. 1475–1489, 2002. 9
- CONAB, C. N. de A. *SOJA-CONAB*. 2023. Acessado em: 21/07/2023. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras/itemlist/category/911-soja>>. 2
- COUTINHO, C. F.; MAZO, L. H. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 28, p. 1038–1045, 2005. 4
- DIEL, J. C. et al. Carbon nanotubes impregnated with metallic nanoparticles and their application as an adsorbent for the glyphosate removal in an aqueous matrix. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Elsevier, v. 9, n. 2, p. 105178, 2021. 8
- DILL, G. M. Glyphosate-resistant crops: history, status and future. *Pest Management Science: Formerly Pesticide Science*, Wiley Online Library, v. 61, n. 3, p. 219–224, 2005. 4, 5



- DUKE, S. O. The history and current status of glyphosate. *Pest Management Science*, Wiley Online Library, v. 74, n. 5, p. 1027–1034, 2018. 2
- 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. 15, 46
- ENKOVAARA, J. et al. Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method. *Journal of physics: Condensed matter*, IOP Publishing, v. 22, n. 25, p. 253202, 2010. 35
- 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. 15
- FUKASE, E.; MARTIN, W. Economic growth, convergence, and world food demand and supply. *World Development*, Elsevier, v. 132, p. 104954, 2020. 1
- GASQUES, J. G.; BASTOS, E. T.; BACCHI, M. R. P. Produtividade e fontes de crescimento da agricultura brasileira. *Políticas de Incentivo à Inovação Tecnológica*, Brasilia, Instituto de Investigación Económica Aplicada., 2008. 1
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007. 8
- 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. 7
- GIANNOZZI, P. et al. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of physics: Condensed matter*, IOP Publishing, v. 29, n. 46, p. 465901, 2017. 35
- GIL, P. M. et al. Glyphosate detection with ammonium nitrate and humic acids as potential interfering substances by pulsed voltammetry technique. *Talanta*, Elsevier, v. 115, p. 702–705, 2013. 7
- GRIMME, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of Computational Chemistry*, Wiley Online Library, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, 2004. 23
- 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. 23
- 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*, AIP Publishing, v. 132, n. 15, 2010. 23
- 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. 15

- HOHEMBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. 15, 16
- HOLZWARTH, N.; TACKETT, A.; MATTHEWS, G. A projector augmented wave (PAW) code for electronic structure calculations, part i: atompaw for generating atom-centered functions. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 135, n. 3, p. 329–347, 2001. 35
- HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 31, p. 1695–1697, Mar 1985. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.31.1695>>. 34
- HOPPE, R. Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR). *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, De Gruyter Oldenbourg, v. 150, n. 1-4, p. 23–52, 1979. 40
- HU, J. Y.; CHEN, C. L.; LI, J. Z. A simple method for the determination of glyphosate residues in soil by capillary gas chromatography with nitrogen phosphorus. *Journal of Analytical Chemistry*, Springer, v. 63, p. 371–375, 2008. 7
- IBÁÑEZ, M. et al. Residue determination of glyphosate, glufosinate and amino-methylphosphonic acid in water and soil samples by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, Elsevier, v. 1081, n. 2, p. 145–155, 2005. 7
- IGHALO, J. O. et al. Ecotoxicology of glyphosate and recent advances in its mitigation by adsorption. *Environmental Science and Pollution Research*, Springer, v. 28, p. 2655–2668, 2021. 8
- JIANG, X. et al. Mechanism of glyphosate removal by biochar supported nano-zero-valent iron in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 547, p. 64–72, 2018. 3, 4
- JUAN, C. A. et al. The chemistry of reactive oxygen species (ROS) revisited: outlining their role in biological macromolecules (dna, lipids and proteins) and induced pathologies. *International Journal of Molecular Sciences*, MDPI, v. 22, n. 9, p. 4642, 2021. 5
- KISSANE, Z.; SHEPHARD, J. M. The rise of glyphosate and new opportunities for biosentinel early-warning studies. *Conservation Biology*, Wiley Online Library, v. 31, n. 6, p. 1293–1300, 2017. 6
- KNISS, A. R. Long-term trends in the intensity and relative toxicity of herbicide use. *Nature Communications*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 1–7, 2017. 4
- KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A chemist's guide to density functional theory*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2015. 21
- KOHANOFF, J. *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006. 15
- KÖHLER, M. H. et al. Three-dimensional and lamellar graphene oxide membranes for water purification. In: \_\_\_\_\_. *Springer Series on Polymer and Composite Materials*. Springer International Publishing, 2021. p. 87–111. ISBN 9783030724573. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-72457-3\\_4](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-72457-3_4)>. 8

- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. 18, 20, 21
- KONGSONG, P. et al. Photocatalytic degradation of glyphosate in water by N-doped SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> thin-film-coated glass fibers. *Photochemistry and Photobiology*, Wiley Online Library, v. 90, n. 6, p. 1243–1250, 2014. 7
- KONGTIP, P. et al. Glyphosate and paraquat in maternal and fetal serums in thai women. *Journal of agromedicine*, Taylor & Francis, v. 22, n. 3, p. 282–289, 2017. 6
- KRASHENINNIKOV, A. et al. Embedding transition-metal atoms in graphene: structure, bonding, and magnetism. *Physical Review Letters*, APS, v. 102, n. 12, p. 126807, 2009. 8
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, APS, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996. 35
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, APS, v. 49, n. 20, p. 14251, 1994. 35
- KRÜGER, M. et al. Detection of glyphosate residues in animals and humans. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, Citeseer, v. 4, n. 2, p. 1, 2014. 6, 7
- LEÃO, M. B.; BORDIN, J. R.; MATOS, C. F. de. Specific surface area versus adsorptive capacity: an application view of 3d graphene-based materials for the removal of emerging water pollutants. *Water, Air, amp; Soil Pollution*, Springer Science and Business Media LLC, v. 234, n. 2, fev. 2023. ISSN 1573-2932. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11270-023-06146-6>>. 8
- LI, X. et al. Ab initio ehrenfest dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 123, n. 8, 2005. 35
- LI, X. et al. Exploring adsorption mechanism of glyphosate on pristine and elemental doped graphene. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 779, p. 138849, 2021. 9
- LONDON, F. The general theory of molecular forces. *Transactions of the Faraday Society*, The Royal Society of Chemistry, v. 33, p. 8b–26, 1937. 23
- LU, L. et al. Glyphosate-induced mitochondrial reactive oxygen species overproduction activates parkin-dependent mitophagy to inhibit testosterone synthesis in mouse leydig cells. *Environmental Pollution*, Elsevier, v. 314, p. 120314, 2022. 5
- MAGGI, F. et al. The global environmental hazard of glyphosate use. *Science of the Total Environment*, Elsevier, v. 717, p. 137167, 2020. 2
- MANDEEP; GULATI, A.; KAKKAR, R. DFT study of adsorption of glyphosate pesticide on Pt-Cu decorated pyridine-like nitrogen-doped graphene. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer, v. 22, p. 1–15, 2020. 9
- MAQUEDA, C. et al. Behaviour of glyphosate in a reservoir and the surrounding agricultural soils. *Science of the Total Environment*, Elsevier, v. 593, p. 787–795, 2017. 6

- MARIN, P. et al. Synthesis and characterization of graphene oxide functionalized with  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  and supported on activated carbon for glyphosate adsorption in fixed bed column. *Process Safety and Environmental Protection*, Elsevier, v. 123, p. 59–71, 2019. 9
- MARTINELLI, L. A. et al. Agriculture in brazil: impacts, costs, and opportunities for a sustainable future. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, Elsevier, v. 2, n. 5-6, p. 431–438, 2010. 2
- MARTÍNEZ, M.-A. et al. Use of human neuroblastoma SH-SY5Y cells to evaluate glyphosate-induced effects on oxidative stress, neuronal development and cell death signaling pathways. *Environment international*, Elsevier, v. 135, p. 105414, 2020. 5
- MAYAKADUWA, S. et al. Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. *Chemosphere*, Elsevier, v. 144, p. 2516–2521, 2016. 3, 7
- MEHMOOD, F. et al. Adsorption and diffusion of oxygen on single-layer graphene with topological defects. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 117, n. 20, p. 10366–10374, 2013. 15, 46, 47
- MESNAGE, R. et al. Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits. *Food and Chemical Toxicology*, Elsevier, v. 84, p. 133–153, 2015. 5
- MORAIS, W. O. *Estudo da Interação de Átomos Metálicos com Materiais Bidimensionais via Teoria do Funcional da Densidade*. 2023. 36, 45, 46
- MORTENSEN, J. J.; HANSEN, L. B.; JACOBSEN, K. W. Real-space grid implementation of the projector augmented wave method. *Physical review B*, APS, v. 71, n. 3, p. 035109, 2005. 35
- MUÑOZ, J. P. et al. Occurrence and exposure assessment of glyphosate in the environment and its impact on human beings. *Environmental Research*, v. 231, p. 116201, 2023. ISSN 0013-9351. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935123010022>>. 5, 6
- NAGHDI, S. et al. Glyphosate adsorption from water using hierarchically porous metal–organic frameworks. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, p. 2213862, 2023. 7
- NOORI, J. S.; MORTENSEN, J.; GETO, A. Recent development on the electrochemical detection of selected pesticides: A focused review. *Sensors*, MDPI, v. 20, n. 8, p. 2221, 2020. 7
- NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 81, n. 1, p. 511–519, 1984. 34
- OE, F. Perspectivas agrícolas de l'OCDE et de la FAO 2021-2030. *FAO, editor. OCDEFAO Perspectivas Agrícolas*. Roma, p. 363, 2020. 1
- PADMANABHAN, H.; NANDA, B. Intertwined lattice deformation and magnetism in monovacancy graphene. *Physical Review B*, APS, v. 93, n. 16, p. 165403, 2016. 36
- PAPIOR, N. *sisl: v<fill-version>*. 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.5281/zenodo.597181>>. 47

- 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. 27
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. 22
- PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, APS, v. 46, n. 11, p. 6671, 1992. 20
- PERDEW, J. P. et al. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 123, n. 6, 2005. 22
- 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. 22
- PICKETT, W. E. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, Elsevier, v. 9, n. 3, p. 115–197, 1989. 27
- PINGALI, P. L. Green revolution: impacts, limits, and the path ahead. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 109, n. 31, p. 12302–12308, 2012. 1
- PINTADO, S. et al. Electrochemical determination of glyphosate in waters using electrogenerated copper ions. *International Journal of Electrochemical Science*, Elsevier, v. 7, n. 3, p. 2523–2530, 2012. 7
- PIOTROWSKI, M. J. et al. *Propriedades estruturais e eletrônicas de partículas de 13 e 55 átomos de metais de transição*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2012. 14, 19, 30
- RUEDA-RUZAFÁ, L. et al. Gut microbiota and neurological effects of glyphosate. *Neurotoxicology*, Elsevier, v. 75, p. 1–8, 2019. 6
- RYDBERG, H. et al. van der Waals density functional for layered structures. *Physical Review Letters*, APS, v. 91, n. 12, p. 126402, 2003. 23
- SABATIER, P. La Catalyse en Chimie Organique, Encyclopédie de science Chimique Appliquée. *Ch Béranger*, 1913. 57
- SAKURAI, J. J.; COMMINS, E. D. *Modern quantum mechanics, revised edition*. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 1995. 11
- SAMUEL, L. et al. Amine-functionalized, multi-arm star polymers: A novel platform for removing glyphosate from aqueous media. *Chemosphere*, Elsevier, v. 169, p. 437–442, 2017. 3, 4
- SERRA-CLUSELLAS, A. et al. Glyphosate and ampa removal from water by solar induced processes using low Fe (iii) or Fe (ii) concentrations. *Environmental Science: Water Research & Technology*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 11, p. 1932–1942, 2019. 3, 4

- SHEALS, J.; SJÖBERG, S.; PERSSON, P. Adsorption of glyphosate on goethite: molecular characterization of surface complexes. *Environmental Science & Technology*, ACS Publications, v. 36, n. 14, p. 3090–3095, 2002. 4
- SHUICHI, N. Constant temperature molecular dynamics methods. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, Oxford Academic, v. 103, p. 1–46, 1991. 34
- SILVA, F. T. d. et al. Open innovation in agribusiness: Barriers and challenges in the transition to agriculture 4.0. *Sustainability*, MDPI, v. 15, n. 11, p. 8562, 2023. 1
- SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review*, APS, v. 81, n. 3, p. 385, 1951. 15
- SOLOMON, K.; THOMPSON, D. Ecological risk assessment for aquatic organisms from over-water uses of glyphosate. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, Taylor & Francis, v. 6, n. 3, p. 289–324, 2003. 4, 5
- SONGA, E. A. et al. Electrochemical nanobiosensor for glyphosate herbicide and its metabolite. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, Wiley Online Library, v. 21, n. 3-5, p. 671–674, 2009. 7
- 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. 15, 46
- SOUTHERN, K. Safeguarding with science: Glyphosate testing in 2015-2016. USRTK: US Right to Know, 2017. 6
- TEÓFILO, R. F. et al. Experimental design employed to square wave voltammetry response optimization for the glyphosate determination. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, SciELO Brasil, v. 15, p. 865–871, 2004. 7
- 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. 15
- TORUL, H.; BOYACI, İ. H.; TAMER, U. Attomole detection of glyphosate by surface-enhanced raman spectroscopy using gold nanorods. *FABAD Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 35, n. 4, p. 179–184, 2010. 7
- TZANETOU, E.; KARASALI, H. Glyphosate residues in soil and air: an integrated review. *Pests, Weeds and Diseases in Agricultural Crop and Animal Husbandry Production*, IntechOpen London, UK, 2020. 6
- USDA. Agricultural chemical usage field and vegetable crops chemical distribution rate. *United States Department of Agriculture*, p. 95, 2005. 1
- VILLARREAL-CHIU, J. F. et al. Biological limitations on glyphosate biodegradation. *Green technologies and environmental sustainability*, Springer, p. 179–201, 2017. 3
- WANG, C. et al. Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 173, n. 1, p. 92–97, 2011. 9

- WANG, X. et al. Oxidative stress and metabolism: a mechanistic insight for glyphosate toxicology. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, Annual Reviews, v. 62, p. 617–639, 2022. 5
- XIA, Y. et al. Compositional differences between conventional chinese and genetically modified roundup ready soybeans. *Crop and Pasture Science*, CSIRO Publishing, v. 70, n. 6, p. 526–534, 2019. 3
- YAMAGUCHI, N. U.; BERGAMASCO, R.; HAMOUDI, S. Magnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ -graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 295, p. 391–402, 2016. 9
- YANG, Q. et al. Interface engineering of metal organic framework on graphene oxide with enhanced adsorption capacity for organophosphorus pesticide. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 313, p. 19–26, 2017. 9
- YANG, Y. et al. Comparative study of glyphosate removal on goethite and magnetite: adsorption and photo-degradation. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier, v. 352, p. 581–589, 2018. 4
- YU, X. et al. Glyphosate biodegradation and potential soil bioremediation by bacillus subtilis strain bs-15. *Genet Mol Res*, v. 14, n. 4, p. 14717–14730, 2015. 7
- ZHAO, P. et al. Determination of glyphosate in foodstuff by one novel chemiluminescence-molecular imprinting sensor. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 78, n. 5, p. 1482–1486, 2011. 7
- 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. 15, 46, 47