

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



Dissertação de Mestrado

Estudo da Interação de Átomos Metálicos com Materiais Bidimensionais via Teoria do Funcional da Densidade

Wesley Oliveira Moraes

Pelotas, 2023

Wesley Oliveira Morais

**Estudo da Interação de Átomos Metálicos com Materiais
Bidimensionais via Teoria do Funcional da Densidade**

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

Orientador: Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski

Coorientador: Prof. Dr. Diego Guedes-Sobrinho

Pelotas

2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

M827e Morais, Wesley Oliveira

Estudo da interação de átomos metálicos com materiais bidimensionais via teoria do funcional da densidade / Wesley Oliveira Morais ; Maurício Jeomar Piotrowski, orientador ; Diego Guedes-Sobrinho, coorientador. — Pelotas, 2023.

118 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Teoria do funcional da densidade. 2. Materiais bidimensionais. 3. Metais de transição. 4. Catalisadores de átomo único. I. Piotrowski, Maurício Jeomar, orient. II. Guedes-Sobrinho, Diego, coorient. III. Título.

CDD : 530.4

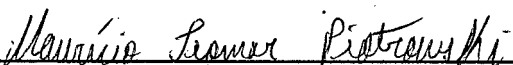
Wesley Oliveira Morais

**Estudo da Interação de Átomos Metálicos com Materiais
Bidimensionais via Teoria do Funcional da Densidade**

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

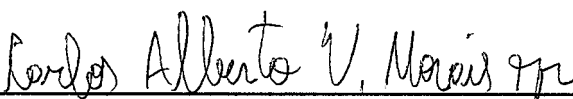
Data da Defesa: 24 de março de 2023

Banca examinadora:



Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski
(Orientador)

Doutor em Física pela Universidade Federal
de Santa Maria



Prof. Dr. Carlos Alberto Vaz de Morais
Junior

Doutor em Física pela Universidade Federal
de Santa Maria



Prof. Dr. Alexandre Cavalheiro Dias
Doutor em Física pela Universidade de
Brasília

Pelotas
2023

À Deus, meu senhor de amor incondicional que com sua infinita sabedoria foi um verdadeiro guia nessa minha trajetória.

À minha querida mãe: Maria Raimunda da Silva Oliveira e

À minha amada noiva: Ingrid Silva Mendes e

À meu estimado filho: Thomas Mendes Morais.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pela força e determinação que sempre me forneceu constantemente para buscar e conquistar os meus objetivos. A caminhada foi árdua e Deus proporcionou diversos momentos na minha vida com oportunidade de prosseguir nos estudos e que foram fundamentais para a chegada desta etapa.

Sou extremamente grato a minha querida e amada mãe, Maria Raimunda da Silva Oliveira, por todo o cuidado e proteção que teve com seus filhos e que nunca poupou esforços para me fornecer o que eu sempre precisei, afetivamente e em recursos para os meus estudos. Gostaria de agradecer por sempre apoiar os meus sonhos, acreditar e apostar na educação como um caminho importante e de acesso a uma vida melhor.

Agradeço a minha amada noiva, Ingrid Silva Mendes, pelo amor, cuidado, dedicação, compreensão e incentivo. Obrigado por sempre estar do meu lado não medindo esforços para me ajudar, acreditando nos meus sonhos e me ajudando a conquistá-los. Meus sinceros agradecimentos por ser essa pessoa especial na minha vida e do nosso filho, além de excelente mãe. Aproveito para agradecer a meu amado filho, Thomas Mendes Morais, que tenho um amor gigantesco e chegou para me dar mais felicidade e motivação.

Agradeço a meu orientador, Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski, pela excelente orientação e atenção, pela paciência, conhecimento e disponibilidade que teve durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Um orientador extremamente competente, disciplinado e de fácil acesso. Agradeço pela confiança depositada em mim, por aceitar ser meu orientador e pelos ensinamentos que levarei para a minha carreira científica e para a vida.

À minha família, especialmente os meus irmãos, Guiovanly e Maria Isis pelo amor, carinho e confiança. Agradeço também ao meu pai, Giovany, ao meu pai de coração, Josimo (Dó), aos meus avós, Ana e Antônio e, as minhas tias, Rejane, Gisele e Ana Cláudia. Também agradeço ao meu sogro, Harael Mendes, que me ajudou e apoiou quando eu mais precisei.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Diego Guedes-Sobrinho, por todo o ensinamento, ajuda, disponibilidade e contribuição para produzir um trabalho de qualidade.

Agradeço a CAPES pela bolsa de estudo.

Agradeço também a todos os membros do grupo GTCMC, que me ensinaram a utilizar os programas necessários nesta dissertação e me ajudaram com mais conhecimentos para minha melhor formação.

Aos professores pela ajuda durante toda a duração do mestrado. E também a Pós-Graduação em Física da UFPel pela oportunidade.

“E sabemos que todas as coisas contribuem juntamente para o bem daqueles que amam a Deus, daqueles que são chamados por seu decreto.”
(Romanos 8:28)

RESUMO

MORAIS, Wesley Oliveira. **Estudo da Interação de Átomos Metálicos com Materiais Bidimensionais via Teoria do Funcional da Densidade**. 2023. 113 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

Nessa dissertação de mestrado relatamos um estudo teórico sobre a interação de átomos de metais de transição (MT = Co, Ni, Rh, Pd, Ir e Pt) com materiais bidimensionais (2D) baseados no grafeno, usando o grafeno (*pristine* - GP e com monovacância - GMV) e nitreto de boro hexagonal (h-BN, do inglês *hexagonal Boron Nitride*) via Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*). Foram considerados o conjunto de MTs que determinaram indicadores teóricos para os melhores candidatos a catalisadores de átomo único (SACs, do inglês *Single Atom Catalysts*), constituindo uma amostragem das três séries de metais de transição dos grupos 8 e 9 da tabela periódica, que fazem parte de um seletivo grupo altamente empregado em estudos teóricos e experimentais, com inúmeras aplicações, em decorrência da camada d não preenchida. Na primeira etapa do estudo calculamos as principais propriedades dos substratos e MTs isoladamente que concordaram com a literatura e serviram para confirmar a metodologia adotada. Na remoção de um átomo de carbono do GP obtivemos um suporte (GMV) mais reativo ao mesmo tempo que a parte estrutural se manteve minimamente alterada. Os sistemas Co/GP, Co/h-BN e Co/GMV garantiram uma caracterização inicial dos substratos e tendências de adsorção do átomo metálico em cada substrato, como a escolha por um tamanho de substrato 6x6x1 células unitárias. Encontramos que os MTs adsorvidos em GP com maior (menor) ocupação dos estados d têm sítio preferência *bridge* (*hollow*) que exibem um caráter mais reativo. Esse é o caso dos sistemas mais estáveis Co/GP, Ni/GP e Rh/GP com adsorção em sítio *hollow* e Pd/GP, Ir/GP e Pt/GP em sítio *bridge*. Já a preferência de adsorção pelo sítio *top* sobre nitrogênio (N) do substrato h-BN é atribuída em razão dos orbitais p perpendiculares ao plano estarem vazios em boro (B) e ocupados por dois elétrons no N. No caso do substrato de GMV, os MTs satisfazem as ligações ausentes do átomo faltante de carbono (C) do grafeno e incorporam na vacância. O momento magnético total na aplicação dos três substratos apresentou comportamento semelhante, onde identificamos a relação com o preenchimento dos estados d, sendo não nulo (nulo) para aqueles MTs com menor (maior) ocupação. As propriedades energéticas e estruturais dos sistemas mais estáveis, olhando para o MTs/GP e MTs/h-BN, apresentaram maior interação, no

que diz respeito às energias de adsorção e distorção para aplicações em SACs quando o ródio (Rh) é adsorvido. Na incorporação dos MTs em GMV, a interação é mais facilmente estabelecida para irídio (Ir) e Rh, ao mesmo tempo que perdem mais estabilidade. A maior interação acompanhada da magnitude mais alta da energia de adsorção e perda de estabilidade é associada ao substrato de GMV por ser mais reativo. Em todos esses sistemas os suportes não sofreram significativas distorções estruturais. As propriedades eletrônicas revelaram os mecanismos de estabilidade dos substratos devido a adsorção e que nos sistemas MTs/GP, MTs/h-BN e MTs/GMV o Rh está dentro do grupo de MTs que exibiram menor diminuição dos estados ligantes. A maior transferência de carga e hibridização dos orbitais confirmam o GMV como melhor substrato para aplicações em SACs.

Palavras-chaves: teoria do funcional da densidade; materiais bidimensionais; metais de transição; catalisadores de átomo único.

ABSTRACT

MORAIS, Wesley Oliveira. **Study of the Interaction of Metallic Atoms with Two-dimensional Materials via Density Functional Theory**. 2023. 113 f. Dissertation (Master in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

In this master's thesis we report a theoretical study on the interaction of transition metal atoms (TM = Co, Ni, Rh, Pd, Ir and Pt) with two-dimensional materials (2D) based on graphene, using graphene (*pristine* - GP and with monovacancy - GMV) and hexagonal boron nitride (h-BN) via Density Functional Theory (DFT). The set of TMs that determined theoretical indicators for the best candidates for single-atom catalysts (SACs) were considered, constituting a sampling of the three transition metal series of groups 8 and 9 of the periodic table, which are part of a select group highly used in theoretical and experimental studies, with numerous applications, due to the unfilled d layer. In the first stage of the study, we calculated the main properties of the substrates and TMs separately, which agreed with the literature and served to confirm the methodology adopted. By removing a carbon atom from the GP, we obtained a more reactive support (GMV) while the structural part remained minimally altered. The Co/GP, Co/h-BN and Co/GMV systems ensured an initial characterization of the substrates and adsorption trends of the metal atom on each substrate, such as the choice of a substrate size of 6x6x1 unit cells. We found that GP-adsorbed TMs with higher (lower) d-state occupation have *bridge (hollow)* site-preference that exhibit a more reactive character. This is the case for the more stable systems Co/GP, Ni/GP and Rh/GP having adsorption at the *hollow* site and Pd/GP, Ir/GP and Pt/GP at the *bridge* site. The adsorption preference for the *top* site over nitrogen (N) of the h-BN substrate is attributed to the fact that the p orbitals perpendicular to the plane are empty in boron (B) and occupied by two electrons in N. In the case of the GMV substrate, the TMs satisfy the missing bonds of the missing graphene carbon (C) atom and enter into the vacancy. The total magnetic moment of the three substrates had a similar behavior, where we identified the relationship with the filling of the d states, being non-null (null) for those TMs with lower (higher) occupancy. The energetic and structural properties of the more stable systems considering TMs/GP and TMs/h-BN showed strong interaction, in terms of adsorption and distortion energies for applications in SACs when rhodium (Rh) is adsorbed. In the incorporation of TMs in GMV, the interaction is more easily established for iridium (Ir) and Rh at the same time

that it loses more stability. The greater interaction accompanied by the higher magnitude of adsorption energy and loss of stability is associated with the GMV substrate being more reactive. In all these systems the supports did not suffer significant structural distortions. The electronic properties experienced stability of substrates due to adsorption and that in TMs/GP, TMs/h-BN and TMs/GMV systems, Rh is within the group of TMs that exhibited the lowest decrease in binding states. The greater charge transfer and orbital hybridization confirm GMV as the best substrate for SAC applications.

Keywords: density functional theory; two-dimensional materials; transition metals; single atom catalysts.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação de catalisadores a base de NPs e de um único átomo de Pd em uma comparação da seletividade em relação a butenos.	14
Figura 2 – Visão superior: (a) célula unitária do grafeno com seus respectivos átomos AB de carbono e seus vetores unitários \vec{a} e (b) bicamada de grafeno.	16
Figura 3 – Ciclo de autoconsistência.	34
Figura 4 – (a) Grafeno <i>pristine</i> , (b) Grafeno com monovacância e (c) Nitreto de boro hexagonal (esferas marrons representam os átomos de carbono, esferas verdes representam os átomos de boro e as azuis os átomos de nitrogênio).	50
Figura 5 – Energia de ligação para GP em relação a variação de pontos \vec{k}	55
Figura 6 – Energia de adsorção para Co/GP em relação a variação de pontos \vec{k}	55
Figura 7 – Momento magnético para GP e Co/GP em relação a variação de pontos \vec{k}	55
Figura 8 – Momento magnético para GP e Co/GP em relação a variação da energia de corte (dados da tabela 6).	56
Figura 9 – Energia de ligação para GP em relação a variação da energia de corte (dados da tabela 6).	57
Figura 10 – Energia de adsorção para Co/GP em relação a variação da energia de corte (dados da tabela 6).	57
Figura 11 – Energia de ligação para GP em relação a variação da convergência em energia (dados da tabela 7).	58
Figura 12 – Energia de adsorção para Co/GP em relação a variação da convergência em energia (dados da tabela 7).	58
Figura 13 – Momento magnético para GP e Co/GP em relação a variação da convergência em energia (dados da tabela 7).	59
Figura 14 – Energia de ligação para GP em relação a variação da convergência em força (dados da tabela 8).	60
Figura 15 – Energia de adsorção para Co/GP em relação a variação da convergência em força (dados da tabela 8).	60
Figura 16 – Momento magnético total para GP e Co/GP em relação a variação da convergência em força (dados da tabela 8).	61
Figura 17 – Grafeno com monovacância não simétrica (GMVns): (a) configuração planar (GMVnsp) e (b) configuração não planar (GMVnso).	64

Figura 18 – Adsorção de Co nos sítios <i>top</i> , <i>bridge</i> e <i>hollow</i> do GP 4x4x1 antes e depois das otimizações estruturais.	67
Figura 19 – Adsorção de Co nos sítios <i>top</i> , <i>bridge</i> e <i>hollow</i> do h-BN 4x4x1 antes e depois das otimizações estruturais.	68
Figura 20 – Configurações de Co/GMVns: sítios <i>top</i> (A, B e C), <i>bridge</i> (D, E e F), <i>hollow</i> (G, H e I), ligados a dois C da vacância (J e K) e incorporado (L).	70
Figura 21 – Configurações mais estáveis (antes e depois da otimização) da adsorção dos MTs sobre GP (6x6x1).	73
Figura 22 – Propriedades da adsorção dos MTs sobre GP (6x6x1): energia de adsorção (E_{ad}), distância do MT ao suporte (d_{MT}) e momento magnético total (m_T). A linha azul indica as configurações mais estáveis para cada metal.	74
Figura 23 – Configurações mais estáveis (antes e depois das otimizações) da adsorção dos MTs sobre h-BN (6x6x1).	77
Figura 24 – Propriedades da adsorção dos MTs sobre h-BN (6x6x1): energia de adsorção (E_{ad}), distância do MT ao suporte (d_{MT}) e momento magnético total (m_T). A linha azul indica as configurações mais estáveis para cada metal.	78
Figura 25 – Configurações mais estáveis da adsorção (antes) e incorporação (depois) dos MTs sobre GMV (6x6x1).	82
Figura 26 – Propriedades da adsorção dos MTs sobre GMV (6x6x1): energia de adsorção (E_{ad}), distância do MT ao suporte (d_{MT}) e momento magnético total (m_T). A linha azul interliga as propriedades das configurações mais estáveis de cada metal.	83
Figura 27 – Propriedades energéticas da adsorção dos MTs em GP, h-BN ou GMV: Energia de distorção ($\Delta E_{dis}^{suporte}$), energia de interação (E_{int}) e energia de adsorção (E_{ad}).	87
Figura 28 – Propriedades estruturais da adsorção dos MTs em GP, h-BN ou GMV: número de coordenação efetivo dos suportes (ECN^*), variação do ECN (ΔECN), comprimento médio de ligação dos suportes (d_{av}^*) e variação do d_{av} (Δd_{av}).	87
Figura 29 – Representação das ligações C-C e B-N próximas do MT (C-C A e B-N A) e distantes do MT (C-C B e B-N B).	90
Figura 30 – DOS e pCOHP do GP e MTs/GP. O A nas legendas corresponde a ligação entre átomos próximos e B entre átomos distantes da adsorção do MT. Já a linha tracejada na horizontal indica a energia de Fermi localizada em 0 eV.	91

Figura 31 – DOS e pCOHP do h-BN e MTs/h-BN. O A nas legendas corresponde a ligação entre átomos próximos e B entre átomos distantes da adsorção do MT. Já a linha tracejada na horizontal indica a energia de Fermi localizada em 0 eV.	93
Figura 32 – DOS e pCOHP do GMV e MTs/GMV. O A nas legendas corresponde a ligação entre átomos próximos e B entre átomos distantes da adsorção do MT. A ligação C-C fora da vacância é C-C FV, entre os dois átomos mais próximos da vacância é C-C VA e entre o átomo mais distante que constitui a vacância com um dos outros dois é C-C VB. Já a linha tracejada na horizontal indica a energia de Fermi localizada em 0 eV.	96
Figura 33 – Carga dos átomos que constituem os sistemas: GP, h-BN, GMV e combinados com a adsorção dos MTs. Os valores de carga do lado esquerdo são referentes a MTs/(GP ou GMV) e no lado direito correspondem a MTs/h-BN.	99
Figura 34 – Índice de hibridização dos sistemas: GP, h-BN, GMV e como suportes para a adsorção dos MTs.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Átomos de metais de transição: Série (\mathbf{s}_{MT}), eletronegatividade (\mathbf{e}_{MT}) e raio atômico (\mathbf{r}_{MT}) (KITTEL, 1996).	51
Tabela 2	– Teste para a célula unitária do grafeno: quantidade de átomos de carbono (C_n), parâmetros de rede (a, b e c), ângulos (α , β e γ), volume (V), distância C-C (d_{C-C}) e energia de ligação (E_b). Os trabalhos de referência são: Malard et al., 2009, Elias et al., 2009 e Sousa et al., 2022.	52
Tabela 3	– Teste para a super-célula usando pontos \vec{k} : 4x4x1 e energia de corte: 600 eV: quantidade de átomos de carbono (C_n), tamanho da super-célula do GP (tamanho), parâmetros de rede (a, b e c), ângulos (α , β e γ), distância entre dois átomos de Co (d_{Co-Co}).	52
Tabela 4	– Teste dos pontos \vec{k} com GP e Co/GP para a super-célula 4x4x1 e energia de corte de 600 eV: energia de ligação (E_b), energia de adsorção (E_{ad}) e momento magnético total (m_T).	54
Tabela 5	– Teste dos pontos \vec{k} com GP e Co/GP para a super-célula 5x5x1 e energia de corte de 600 eV: energia de ligação (E_b), energia de adsorção (E_{ad}) e momento magnético total (m_T).	54
Tabela 6	– Teste da energia de corte para a base de ondas planas (ENCUT) com GP e Co/GP usando pontos \vec{k} : 4x4x1: energia de ligação (E_b), energia de adsorção (E_{ad}) e momento magnético total (m_T).	56
Tabela 7	– Teste de convergência para a diferença em energia total (EDIFF) com GP e Co/GP com pontos \vec{k} : 4x4x1 e energia de corte: 600 eV: energia de ligação (E_b), energia de adsorção (E_{ad}) e momento magnético total (m_T).	58
Tabela 8	– Teste de convergência das forças atômicas (EDIFFG) com GP e Co/GP com pontos \vec{k} : 4x4x1 e energia de corte: 600 eV: energia de ligação (E_b), energia de adsorção (E_{ad}) e momento magnético total (m_T).	59
Tabela 9	– Propriedades do GP, GMV e h-BN (4x4x1 células unitárias): energia de ligação (E_b), energia de formação da vacância (E_{vac}), momento magnético total (m_T), comprimento médio de ligação (d_{av}) e número de coordenação efetivo (ECN). Entre parênteses estão os valores dos trabalhos de referência (SOUSA et al., 2022) ¹ , (ELIAS et al., 2009) ² , (DHARMA-WARDANA; ZGIERSKI, 2008) ³ , (OOI et al., 2006) ⁴ e (WANG; MA; SUN, 2017) ⁵	63
Tabela 10	– Átomos de metais de transição: Série (\mathbf{S}_{MT}) raio atômico (\mathbf{r}_{MT}) e diferença percentual entre os raios (\mathbf{DR}) obtidos neste trabalho e os reportados na literatura (KITTEL, 1996).	63

Tabela 11 – Propriedades do GMV simétrico (GMVs) e não simétrico (GMVnsp e GMVnso) para os tamanhos 4x4x1 e 5x5x1 células unitárias: energia de ligação (E_b), energia de formação da vacância (E_{vac}) e momento magnético total (m_T). Entre parênteses estão os valores dos trabalhos de referência (SOUSA et al., 2022) ¹ e (PADMANABHAN; NANDA, 2016) ²	65
Tabela 12 – Propriedades do GMVns: energia de ligação (E_b), energia de formação da vacância (E_{vac}) e momento magnético total (m_T). Entre parênteses estão os valores dos trabalhos de referência (SOUSA et al., 2022) ¹ e (PADMANABHAN; NANDA, 2016) ²	65
Tabela 13 – Propriedades da adsorção de Co em GP e h-BN (4x4x1): energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT em relação ao suporte (d_{MT}).	67
Tabela 14 – Propriedades da adsorção de Co em GP e GMVns (6x6x1): energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).	69
Tabela 15 – Propriedades da adsorção dos MTs sobre GP (6x6x1): energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).	72
Tabela 16 – Propriedades da adsorção dos MTs sobre h-BN (6x6x1): energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).	76
Tabela 17 – Propriedades do Co/GMV: energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).	79
Tabela 18 – Propriedades do Ni/GMV: energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).	79
Tabela 19 – Propriedades do Rh/GMV: energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).	80
Tabela 20 – Propriedades do Pd/GMV: energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).	80
Tabela 21 – Propriedades do Ir/GMV: energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).	81

Tabela 22 – Propriedades do Pt/GMV: energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).	81
Tabela 23 – Propriedades dos MTs/(GP, h-BN ou GMV): energias de interação (E_{int}), distorção (ΔE_{dis}^{sup}) e adsorção (E_{ad}). Número de coordenação efetivo dos suportes adsorvidos (ECN^*), variação do ECN (ΔECN), comprimento médio de ligação dos suportes adsorvidos (d_{av}^*) e variação do d_{av} (Δd_{av}).	86
Tabela 24 – Carga dos átomos que constituem os sistemas: GP, h-BN, GMV e combinados com a adsorção dos MTs. A carga do átomo ou a média das cargas dos átomos de C, B e N envolvidos diretamente na adsorção do MT (C_a , B_a e N_a), a média das cargas dos átomos de C, B e N que não estão envolvidos diretamente na adsorção do MT (C_b , B_b e N_b), a carga de cada átomo envolvido diretamente na adsorção do MT (C_{a_n} , B_{a_n} e N_{a_n}) e a carga dos MTs (MT).	98

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Materiais bidimensionais	15
1.2	Espécies metálicas em interação com materiais bidimensionais	20
1.3	Objetivos	22
2	METODOLOGIA	23
2.1	Problema de muitos corpos	23
2.1.1	Hamiltoniano de muitos corpos	23
2.1.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	25
2.1.3	Problema de Estrutura Eletrônica	26
2.2	Teoria do funcional da densidade	27
2.2.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	27
2.2.2	Equações de Kohn-Sham	30
2.2.3	Funcionais de troca e correlação	34
2.3	Correções de van der Waals	37
2.4	Método PAW (<i>Projector Augmented Wave</i>)	40
2.5	Detalhes computacionais e sistemas estudados	47
3	RESULTADOS	49
3.1	Sistemas estudados	49
3.2	Testes de convergência	51
3.3	Substratos e MTs	61
3.4	Vacância simétrica <i>versus</i> não simétrica	63
3.5	Adsorção de Co sobre os substratos	66
3.6	Adsorção dos MTs sobre GP	71
3.7	Adsorção dos MTs sobre h-BN	75
3.8	Adsorção dos MTs sobre GMV	78
3.9	Sistemas adsorvidos mais estáveis	84
3.9.1	Propriedades eletrônicas	89
3.9.1.1	DOS e pCOHP	89
3.9.1.2	Análise de carga e índice de hibridização	97
4	CONCLUSÕES	103
	REFERÊNCIAS	108

APÊNDICES	116
APÊNDICE A – O VIENNA AB-INITIO SIMULATION PACKAGE (VASP)	117

1 INTRODUÇÃO

A evolução dos materiais acompanha o desenvolvimento da sociedade desde os primórdios da civilização como, por exemplo, desde o surgimento da agricultura, resultando em um papel determinante nas atividades feitas pelo homem (SMITH, 1965; SULAIMAN, 2016). Uma relação de influência comportamental manteve-se à medida que o nível de compreensão estrutural e manipulação dos materiais era elevado (SMITH, 1965). Nos últimos anos, a quantidade de aplicações tem sido imensurável, indo do simples uso do grafite no lápis que utilizamos para escrever até o lítio usado em baterias de dispositivos eletrônicos (SERVICE, 2019). No entanto, é importante ressaltar que o progresso na ciência e engenharia dos materiais é resultado de pesquisas científicas sobre a formação estrutural dos materiais e uma das áreas de grande importância é a física do estado sólido (TIPLER; LLEWELLYN, 2012). Concomitante a isso, a manipulação das estruturas dos materiais é essencial para obter propriedades inéditas ou melhoradas e com grande potencial de aplicação (DOBRZAŃSKI, 2006).

O conhecimento científico atual deixa claro que a estrutura dos materiais é um fator determinante que precisa ser elucidado, ainda mais, quando são expostos a diferentes ambientes ou quando da promoção de reações (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). Para uma investigação estrutural dos materiais é necessário ir para uma escala muito menor, a escala nanométrica (um nanômetro = 1 nm = 10^{-9} m), onde precisamos de instrumentos aprimorados (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). Nesse cenário, destaca-se a nanociência com total concentração na compreensão do comportamento dos átomos e suas interações e ligações para formar sistemas maiores (BAYDA; ADEEL; TUCCINARDI, 2020). Em consequência, potenciais aplicações tecnológicas são criadas, nesse caso, resultando na nanotecnologia, englobando diversas áreas científicas e um vasto campo de aplicações. Como exemplo, podemos citar as publicações de trabalhos recentes que utilizam tatuagens de grafeno para o monitoramento contínuo da pressão arterial, importante para o entendimento e prevenção de doenças cardiovasculares e que substitui os equipamentos desconfortáveis e com grande volume, a exemplo os esfigmomanômetros de manguito (KIREEV; SEL; IBRAHIM, 2022); o uso de nanocristais de perovskitas coloidais para criação de diodos emissores de luz com grande áreas, podendo formar *displays* industriais que superam o problema da baixa eficiência de eletroluminescência (KIM; PARK; KIM, 2022); e o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos metálicos nanoestruturados por meio de descritores para atividade, seletividade e estabilidade com átomos únicos (SACs, do inglês *Single Atom Catalysts*) e nanopartículas (NPs) em diferentes suportes de carbono (KAISER; FAKO; SURIN, 2022).

A nanociência aborda fenômenos que envolvem sistemas com dimensões nanométricas, ou seja, na ordem de um bilionésimo do metro (POOLE; OWENS, 2003; TOMA; ARAKI, 2005), tendo por objetivo fornecer ferramentas capazes de manipular a matéria em uma escala com nível de controle atômico e molecular (SILVA, 2008). É importante destacar que em escala nanométrica as propriedades físicas e químicas da matéria podem mudar completamente em relação àquelas em escala macroscópica (LINDSAY, 2010; WHITESIDES, 2005). Um exemplo disso é o ouro (Au) que se torna reativo em nano escala, com valores não nulos de momento magnético, enquanto em macroescala é inerte e não apresenta momento magnético (FERNADO et al., 2015; AGRACHEV; ANTONELLO; DAINESE, 2017). O magnetismo de nanopartículas de ouro está localizado na superfície, enquanto que o núcleo é diamagnético (FERNADO et al., 2015). O que se verifica é uma diminuição na sobreposição dos orbitais do elétron à medida que o número médio de ligações entre átomos se torna menor, com a estrutura de banda enfraquecida e os átomos de superfície comportam-se individualmente (SCHMID, 2008). Essa mudança no ouro é consequência do aumento da razão superfície/volume, sendo os átomos de superfície responsáveis pela reatividade, uma vez que, realizam menos ligações químicas que os átomos internos. Assim, o ouro em nano escala pode apresentar momento magnético, sendo paramagnético, devido à presença de elétrons deslocalizados em sua superfície, que dão origem a momentos magnéticos locais (TRUDEL, 2011).

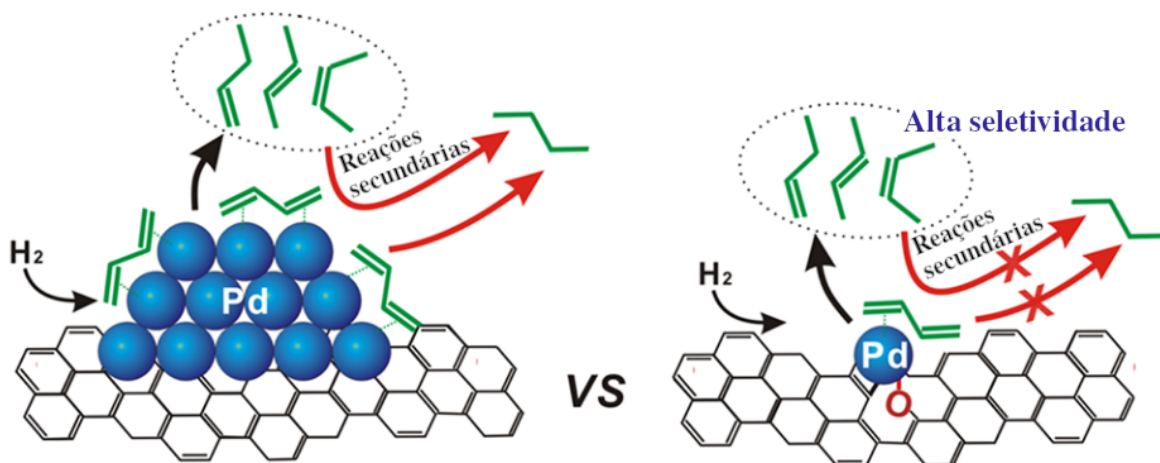
A nanociência abrange estudos que vão desde átomos únicos até sistemas com 100 nm, para os quais as propriedades são fortemente influenciadas pela redução dimensional e pelos efeitos quânticos (BAYDA; ADEEL; TUCCINARDI, 2020; WHITESIDES, 2005; LINDSAY, 2010). Nesse contexto, os materiais bidimensionais (2D) possuem grande destaque devido às suas aplicações em eletrônica: supercapacitores, células solares e detectores, assim como, na catálise (TAN; CAO; WU, 2017). Por exemplo, Singh et al. (SINGH et al., 2022) destacam que nanocompósitos a base de grafeno, mais especificamente, óxido de grafeno com CuCo_2S_4 , podem ser usados na construção de baterias de íons de sódio para aumentar o desempenho de armazenamento em comparação com sistemas sem grafeno na composição. Um potencial de aplicação promissor para esses sistemas nanométricos é encontrado na catálise quando combinados com diferentes espécies de metais, sejam eles como único átomo, nanoclusters ou nanopartículas (LIU; CORMA, 2018). As propriedades catalíticas mudam para tamanhos diferentes dessas espécies de metais como também para diferentes geometrias, composição química e devido às interações com suportes (LIU; CORMA, 2018).

No trabalho de Liu e Corma (LIU; CORMA, 2018), é apresentado um estudo sobre o uso de catalisadores para reações de hidrogenação, o qual destaca que os metais do grupo da platina (Pt) são amplamente usados para este tipo de reação. Contribuições inéditas estão sendo desenvolvidas nesse cenário, para que tais metais deixem de ser empregados somente na constituição de nanopartículas. A ideia é usar esses mesmos metais do grupo

da Pt em catalisadores de único átomo. Já que, nesse contexto, as reações de hidrogenação são muito promissoras quanto ao desempenho catalítico nesta abordagem. Os catalisadores construídos usando diferentes espécies baseadas na Pt com óxidos de ferro (FeO_x) mostram que, usando nanopartículas ou um único átomo de Pt para hidrogenação de 3-nitroestireno, a atividade catalítica é semelhante. Uma grande diferença é encontrada quando compara-se catalisadores de único átomo de Pt em óxidos de ferro (Pt/FeO_x) com nanopartículas de Pt em dióxidos de titânio (Pt/TiO_2), nos quais a atividade catalítica para Pt/FeO_x é cerca de 20 vezes maior do que Pt/TiO_2 (LIU; CORMA, 2018).

Átomos individuais de paládio (Pd) suportados sobre grafeno foram investigados por Yan et al. (YAN et al., 2015) no contexto da reação de hidrogenação. Nesse trabalho, comparou-se o desempenho catalítico do catalisador formado por $\text{Pd}_1/\text{grafeno}$ com o catalisador comercial Pd/carbono, nanopartículas de Pd em grafeno (Pd-NPs/grafeno) e nanopartículas de Pd em grafeno recozido a 500 °C em argônio (Ar) por 1 h (Pd-NPs/grafeno-500C). A comparação é realizada em função da resposta desses catalisadores na hidrogenação seletiva de 1,3-butadieno. Os resultados apontaram que a seletividade no que diz respeito a butenos chega a aproximadamente 100% para $\text{Pd}_1/\text{grafeno}$. Diferente do que acontece com Pd/carbono e Pd-NPs/grafeno-500C que têm durante o processo a diminuição da seletividade. A explicação para esse comportamento está no fato da molécula adsorvida em átomos isolados de Pd desfavorecer a hidrogenação simultânea das duas ligações carbono-carbono (C-C), garantindo a seletividade para 1-buteno (ver figura 1) (YAN et al., 2015).

Figura 1 – Representação de catalisadores a base de NPs e de um único átomo de Pd em uma comparação da seletividade em relação a butenos.



Fonte: adaptado da referência (YAN et al., 2015).

O efeito geométrico representado por um único átomo de Pd isolado no substrato também é apontado por Yan et al. (YAN et al., 2015) como um dos fatores de seletividade, já que o mesmo não viabiliza reações de hidrogenação secundárias. A densidade de

empacotamento de butadieno é maior em átomos isolados do que em nanopartículas (figura 1). Adicionalmente a essas investigações sobre a adsorção de moléculas em materiais metálicos, a energia de adsorção pode variar substancialmente, como acontece para o Pd mostrado no trabalho de Sitja et al. (SITJA et al., 2015). Nesse estudo é analisado a adsorção de monóxido de carbono (CO) em sistemas baseados no Pd variando de 0,6 nm a 6 nm, onde os resultados apontam que a energia de adsorção aumenta gradativamente a partir de sistemas com tamanhos de 1,8 nm e tem oscilações para tamanhos menores devido à variação de propriedades em função da transição de comportamento de configurações não metálicas para metálicas (SITJA et al., 2015). Nesse contexto, verifica-se que uma mesma espécie metálica pode gerar reações catalíticas diferentes. Ou mesmo, como mostrado em parágrafos anteriores, o simples uso de átomos isolados suportados fornece uma maneira promissora para melhorar a atividade e seletividade de catalisadores.

1.1 Materiais bidimensionais

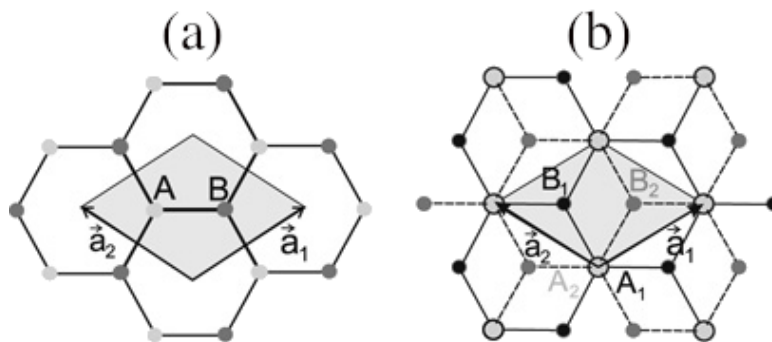
Os materiais bidimensionais (2D) são definidos como sistemas formados por camadas únicas de átomos em que a organização atômica e a força de ligação ao longo de duas dimensões se assemelham, e diferem ao longo de uma terceira dimensão, a qual vai conter ligações fracas (BUTLER et al., 2013). Esses sistemas de espessura nanométrica receberam atenção especial, a partir de 2004, principalmente com a obtenção do grafeno por meio da esfoliação do grafite (ZENG et al., 2018). Materiais 2D são compostos por uma extensa gama de elementos, varrendo grande parte da tabela periódica, resultando em uma variedade de propriedades eletrônicas e comportamentos como metais, semicondutores e isolantes (XIE, 2015). A geometria desses materiais é excelente para a integração com materiais eletrônicos tradicionais, como o silício (Si), para a produção de circuitos com maior potencial, usados por exemplo, em dispositivos de armazenamento ou transistores (ZENG et al., 2018). Esses materiais são fortes candidatos para a nova geração de dispositivos eletrônicos, possuindo a vantagem de serem muito mais flexíveis e extremamente finos.

A variedade de aplicações dos materiais 2D não está atrelada apenas as suas propriedades intrínsecas, ou seja, podem ser alteradas em consequência da anisotropia. Assim, propriedades eletrônicas, ópticas e catalíticas podem ser ajustadas com modificações na composição, campo externo, ou mesmo, estrutural (WANG et al., 2015). A redução da espessura ao limite de camada única pode levar um material 2D do caráter semicondutor para metálico (ZENG et al., 2018). É realizado um processo de esfoliação mecânica ou líquida das camadas dos cristais originais em nanofolhas, verificando que no próprio plano existe uma forte ligação covalente ou iônica, no entanto, o processo de esfoliação é facilitado porque a ligação entre camadas exhibe um caráter fraco (COLEMAN et al., 2011). Isto posto, as aplicações são imensuráveis dada a capacidade desses materiais ajustarem as suas propriedades conforme a aplicação pretendida.

Existe uma miríade de materiais 2D dos quais podemos citar alguns dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, do inglês *Transition Metal Dichalcogenides*), entre eles, o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), o dissulfeto de tungstênio (WS_2) e o disseleneto de tungstênio (WSe_2). Materiais como esses exibem propriedades, a exemplo ópticas, muito interessantes e únicas, que estão atreladas ao acoplamento entre camadas, efeitos de superfície e, conseqüentemente, a resposta óptica é dependente do número de camadas (ZENG et al., 2018). Os TMDs quando em multicamadas possuem *bandgap* indireto, enquanto que sua respectiva monocamada contém *bandgap* direto, o que acaba proporcionando um aprimoramento na intensidade de fotoluminescência. Para exemplificar, camadas únicas de MoS_2 se caracterizam por exibirem intensidade de fotoluminescência em 1,84 eV, não sendo encontrado para sua estrutura mais espessa essa mesma propriedade (MAK et al., 2010).

O grafeno é um alótropo do carbono definido como sendo uma monocamada plana de átomos de carbono ligados e formando redes hexagonais bidimensionais (GEIM; NOVOSELOV, 2007; OBODO; AHMAD; EZEMA, 2019). Em 2004, Andre Geim e Konstantin Novoselov conseguiram isolar pela primeira vez um material bidimensional, caracterizaram de forma experimental o grafeno e em 2010 ganharam o prêmio Nobel de Física por essas contribuições (NOVOSELOV et al., 2004; Lisesivdin et al., 2020). A célula unitária do grafeno é constituída por apenas dois átomos de carbono que estão a distância de 1,42 Å (ver figura 2 (a)). Quando replicadas e empilhadas perpendicularmente ao plano resultam na estrutura do grafite, com espaçamento entre camadas de 3,34 Å, fracamente ligadas por forças de van der Waals e parâmetros de rede com os valores $a = 2,46$ Å e $c = 6,70$ Å (MALARD et al., 2009). Esse empilhamento se desenvolve de forma que as camadas de grafeno têm na direção dos seus respectivos centros hexagonais um carbono da camada sobreposta (ver figura 2 (b)).

Figura 2 – Visão superior: (a) célula unitária do grafeno com seus respectivos átomos AB de carbono e seus vetores unitários \vec{a} e (b) bicamada de grafeno.



Fonte: adaptado da referência (MALARD et al., 2009).

Uma forma de obter o grafeno experimentalmente é através da esfoliação mecânica

de grafite, método usado em suas primeiras análises. Nesse processo, o grafite é esfoliado com uma fita adesiva, a qual é grudada em um substrato de silício com 100 nm (NOVOSELOV et al., 2004). Para a aderência do grafeno no silício usa-se uma pinça de plástico para pressionar a fita adesiva. Outros métodos foram desenvolvidos para este propósito, como o baseado em substrato de carbetto de silício (SiC), que tem a vantagem do grafeno já estar em um suporte para aplicações na eletrônica (BERGER et al., 2004). Nele, monocamadas de grafeno são sintetizadas através da decomposição térmica de carbetto na superfície de materiais a base de SiC. Para uma produção em maior escala e com poucos defeitos estruturais, uma forma de produzir grafeno é alcançada pela deposição química a vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*). Para crescimento epitaxial de grafeno são usados substratos de silício, como o SiO₂ (MALARD et al., 2009). Assim, no procedimento CVD, um gás carbonáceo (metano, etileno, entre outros) é aplicado no sistema, a molécula é quebrada a uma certa temperatura e aderida ao substrato.

Na parte eletrônica do grafeno verifica-se que ele exibe uma hibridização do tipo sp² entre um orbital s e dois orbitais p. O carbono na constituição do grafeno apresenta três elétrons ligados de forma covalente formando as ligações σ e um quarto, compreendido pelo orbital p, não afetado e perpendicular ao plano, que pode se ligar covalentemente com átomos de carbonos vizinhos, dando origem a uma ligação π (NETO et al., 2009). Em cada carbono vai haver um elétron livre no orbital perpendicular ao plano do grafeno que são os responsáveis pela condução elétrica. Há uma separação entre as bandas de valência e condução, exceto nos pontos de alta simetria, conhecidos como pontos de Dirac, fazendo com que o grafeno seja um semicondutor de *bandgap* zero.

O grafeno possui uma configuração única que lhe confere excelentes propriedades, tais como condutividade elétrica em torno de 2×10^4 S/cm, alta transmitância óptica (97,7%) e mobilidade eletrônica intrínseca de 2×10^5 cm²/V.s à temperatura ambiente que é 100 vezes maior que a do silício (MOROZOV et al., 2008; ZHU et al., 2010). A condutividade térmica é de cerca de 5000 W/m.K, sendo muito maior, por exemplo, que a do cobre (400 W/m.K). Mesmo sendo um material extremamente fino, é um dos mais resistentes já investigados, possuindo módulo de Young de 1 TPa, em contraste ao aço de 207 GPa (LEE et al., 2008). E apresenta uma grande área superficial de aproximadamente 2600 m²/g e superfície quimicamente inerte (STANKOVICH et al., 2006). Nesse sentido, o grafeno supera as propriedades de vários materiais utilizados em dispositivos, com uma mobilidade eletrônica muito maior do que a do silício, condutividade térmica mais alta que a do cobre e resistência mecânica superior a do aço.

Devido às excelentes propriedades apresentadas pelo grafeno, elevadas resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica e mobilidade eletrônica, o mesmo se torna forte candidato a uma pletera de aplicações em diferentes áreas, como na eletrônica, optoeletrônica, de armazenagem, catalítica e conversão de energia (ZENGE et al., 2018). Uma

outra forma de estudo e aplicação do grafeno é desenvolvida com a formação de vacâncias, com a remoção de átomos de carbono, o que acaba mudando algumas propriedades, como seu magnetismo. O grafeno com vacância exibe propriedades magnéticas devido à interação dos spins dos elétrons desemparelhados presentes na vacância, que de forma geral é atribuído o ferromagnetismo (YAZYEV; HELM, 2007; PADMANABHAN; NANDA, 2016).

O grafeno com vacâncias viabiliza a investigação de materiais alótropos de carbono com propriedades diferentes daquelas apresentadas pelo grafeno *pristine*. A folha de grafeno no processo experimental de geração e manipulação pode apresentar defeitos, sendo o mais comum a ausência de um ou mais átomos de carbono, formando vacâncias, as quais são geradas na própria preparação e processamento da estrutura (GUO; WANG, 2022a). No entanto, é possível criar propositalmente vacâncias na rede do grafeno com a irradiação de partículas, como elétrons e íons, de alta energia (YAZYEV; HELM, 2007). Na formação de uma única vacância com a remoção de um átomo de carbono o resultado é a falta de três ligações químicas, o que acaba afetando a rede com uma distorção planar (YAZYEV; HELM, 2007; PADMANABHAN; NANDA, 2016). Essa vacância induz a distorção que resulta da aproximação de dois átomos que formam a vacância e o terceiro que se afasta (PADMANABHAN; NANDA, 2016). São produzidos com essa única vacância um estado fundamental planar e magnético e um estado metaestável não planar e não magnético (PADMANABHAN; NANDA, 2016). Dessa forma, propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas são modificadas pelo efeito da vacância (GUO; WANG, 2022a; YAZYEV; HELM, 2007). Quanto à estrutura eletrônica, é verificado que a vacância induz um estado pendente no terceiro átomo de carbono mais afastado da vacância gerando um momento de magnético de spin local não nulo, enquanto que em média para toda a rede é nulo (PADMANABHAN; NANDA, 2016). São verificadas também as reduções de simetria, resistência mecânica e condutividade térmica na medida que aumenta a quantidade de vacâncias (GUO; WANG, 2022a). E um ponto que se destaca nessa investigação é a formação de magnetismo no grafeno quando defeitos estão presentes (YAZYEV; HELM, 2007; PADMANABHAN; NANDA, 2016).

Por fim, destacamos também o nitreto de boro hexagonal (h-BN do inglês *hexagonal Boron Nitride*), que é um material bidimensional que vem sendo bastante investigado. O h-BN é um composto químico binário formado por átomos de boro (B) e nitrogênio (N) de espessura atômica, sendo a forma hexagonal (correspondente à do grafeno) a mais estável (TIJERINA et al., 2012). Os átomos de B e N estão ligados de forma covalente constituindo camadas hexagonais, enquanto que a sobreposição de camadas são mantidas juntas por forças fracas de van der Waals, ou seja, constituindo o *bulk* de BN. As formas cristalinas do h-BN possuem a particularidade de serem isoeletrônicas à rede do carbono (o par B e N equivale a um par de átomos de C), sendo o h-BN conhecido como "grafeno branco", além disso, é isolante, apresenta alta estabilidade química, boa resistência à corrosão e

boa condutividade térmica (WENG et al., 2016).

O h-BN não é um material encontrado de forma natural, ou seja, é necessário que seja sintetizado. É caracterizado por uma célula unitária constituída por dois átomos, um de B e outro de N, e parâmetro de rede $a = 2,50 \text{ \AA}$. Na formação de uma camada de h-BN é observado um número equivalente de átomos de B e N, com uma distância de ligação de $1,50 \text{ \AA}$, onde cada B liga-se a três N e vice-versa (LEITE, 2019). A sobreposição de camadas estão separadas por uma distância de $3,33 \text{ \AA}$, fazendo com que a interação entre camadas seja por meio de forças de van der Waals. Assim como o grafeno, a obtenção de monocamadas de h-BN pode ser feita através de esfoliação mecânica, como também, por processo CVD que, por sua vez, é a principal estratégia adotada devido à controlabilidade da qualidade e tamanho do material (DEAN et al., 2010; SHI et al., 2010). O processo de esfoliação mecânica consiste basicamente na separação de monocamadas de h-BN através da aplicação de fita adesiva no cristal, onde os cristais de h-BN são esfoliados e transferidos para pastilhas de silício revestidas com óxido térmico de 285 nm de espessura. No método CVD pode ser usado o metal de transição níquel (Ni) na conformação de uma superfície para a decomposição térmica de borazina ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) a uma temperatura ajustada de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ para $400 \text{ }^\circ\text{C}$, levando ao crescimento de monocamadas de h-BN.

No trabalho de Song et al. (SONG et al., 2010) é desenvolvido uma síntese de h-BN que apresenta de duas a cinco camadas utilizando o método CVD. Nesse trabalho, se verifica que o h-BN de fato é um excelente isolante elétrico com *bandgap* extremamente grande de $5,57 \text{ eV}$. Além disso, em suas análises das propriedades mecânicas é obtido um modo de elasticidade na faixa de $0,334 \pm 0,024 \text{ TPa}$ para o h-BN com espessura de $1\text{-}2 \text{ nm}$. Em contrapartida, como já foi mencionado, é um bom condutor de calor, assim como o grafeno, apresenta superfície quimicamente inerte e é altamente transparente podendo transmitir mais de 99% da luz com comprimentos de onda na faixa de $250\text{-}900 \text{ nm}$ (SONG et al., 2010). O h-BN apresenta uma hibridização do tipo sp^2 com uma ligação entre B-N diferente da ligação C-C do grafeno, uma vez que, os orbitais p perpendiculares ao plano estão vazios no B e ocupados por dois elétrons no N (LEITE, 2019). Isso faz com que não haja a formação de ligações π e o h-BN não tenha a mesma característica do grafeno de ter uma excelente condutividade elétrica. Portanto, devido a essas propriedades o h-BN pode ser aplicado, por exemplo, na eletrônica como uma camada contra fuga de carga ou como diodos emissores de luz ultravioleta (SHI et al., 2010). Além disso, por ser bastante semelhante ao grafeno, pode apresentar potencial de aplicação como suporte para catalisadores.

1.2 Espécies metálicas em interação com materiais bidimensionais

Materiais 2D em interação com outros sistemas estão surgindo e ganhando cada vez mais espaço no sentido de combinar suas propriedades e, a partir desse cenário, ampliar o alcance de aplicações. Um exemplo é a interação de átomos únicos com suportes para a construção de catalisadores heterogêneos estáveis e com uma maior atividade catalítica, conhecidos como catalisadores de átomo único (SACs, do inglês *Single Atom Catalysts*) (LIU; CORMA, 2018). Essa investigação tem se destacado nos últimos anos, mas a primeira vez que um SAC foi sintetizado e caracterizado de forma prática foi no trabalho de Qiao et al. (QIAO; WANG; YANG, 2011). Esta primeira proposição de catalisador de átomo único consistia de átomos isolados de Pt suportados por óxido de ferro (FeO_x) denotado como Pt_1/FeO_x . Os resultados obtidos com esse catalisador foram promissores na área, apresentando excelente estabilidade e uma alta atividade catalítica para a oxidação de CO, com este comportamento relacionado aos orbitais 5d parcialmente vagos dos átomos de Pt com alta valência e positivamente carregados (QIAO; WANG; YANG, 2011).

Os átomos metálicos são utilizados para a catálise e entre a vasta quantidade de materiais bidimensionais que podem ser usados como suportes pouco interativos destacam-se o grafeno (*pristine* ou com defeitos), h-BN e outros materiais 2D com características semelhantes (WENG et al., 2016; LIU; HAN; EVANS, 2015). Nos catalisadores é importante a ocorrência de fortes interações entre os átomos metálicos e o suporte, principalmente para catalisadores de átomos únicos, para que esses átomos sejam isolados, ancorados e não entrem em interação e se agreguem (XIA; QIU; XIA, 2021). Assim, suportes de carbono, como o grafeno, são fundamentais e frequentemente utilizados, porque apresentam boa interação com átomos de metais de transição (MTs) formando ligações químicas estáveis além da alta estabilidade e boa condutividade elétrica (XIA; QIU; XIA, 2021).

Os estudos teóricos e experimentais mostram que os materiais bidimensionais podem ser aplicados como suportes para a adsorção de átomos metálicos, gerando sistemas funcionalizados com aplicações em nanodispositivos eletrônicos, catálise heterogênea, sensores e em células de combustível (LIU; CORMA, 2018; WENG et al., 2016; LIU; HAN; EVANS, 2015; KAMAT, 2009). O suporte pode fornecer a estabilização necessária para a ação dos átomos metálicos em diversas aplicações de caráter catalítico. Ademais, os átomos metálicos podem fornecer a atividade química faltante ao substrato (LIU; CORMA, 2018). Uma aplicação prática pode ser encontrada nos sensores de gases nocivos (moléculas poluentes), onde somente o grafeno ou h-BN apresentam baixa reatividade e, conseqüentemente, fracas interações moleculares, o que acaba fazendo com que as moléculas a serem detectadas não sejam adsorvidas nessas superfícies (ZHUO et al., 2020). Estudos apontam que uma possível solução seria combinar esses suportes com diferentes espécies metálicas, uma vez que, apresentam alta reatividade quanto a adsorção de moléculas (KAISER et al., 2020).

Catalisadores são uma aplicação importante dessa interação entre átomos únicos e materiais 2D, tal que, podem ser responsáveis pela remoção de diversas moléculas poluentes do meio ambiente. Os veículos automotores precisam de equipamentos como esses para transformar as moléculas altamente tóxicas que são provenientes da combustão em moléculas menos perigosas e poluentes. O grande problema é que esses catalisadores muitas vezes são produzidos a base de metais nobres como Pt, Pd ou Rh (Ródio) (com elevada atividade e seletividade), os quais são encontrados na natureza em menores quantidades se comparados com outros metais (sendo portanto muito caros), além de estarem suscetíveis ao envenenamento catalítico (SAHOO; SUIB; ALPAY, 2018). Então, um possível caminho para superar esse problema seria encontrar outros metais aptos que, diminuindo a quantidade de espécies metálicas, mantivessem elevadas a atividade e seletividade catalítica (QIAO; WANG; YANG, 2011). Os promissores dispositivos que carregam essas características são os SACs (WANG; SANTOS, 2014; BABY; TROVATO; VALENTIN, 2020). Além da vantagem econômica, estes catalisadores são mais eficientes como, por exemplo, na adsorção molecular, até mesmo se compararmos com nanoclusters ou NPs metálicas sobre suportes bidimensionais.

Os SACs são estáveis e reativos e podem ser definidos como catalisadores heterogêneos que apresentam centro ativo fundamentado em átomo único suportado em substratos (ZHUO et al., 2020). O diferencial de sistemas como esses, devido às estruturas eletrônicas únicas, é consequência da interação e dos efeitos de tamanho quântico. Nesse sentido, os MTs são investigados rotineiramente e aplicados nesses catalisadores em forma de átomos únicos que maximizam sua utilização, assim como o grafeno é amplamente empregado como suporte devido às suas propriedades mecânicas e eletrônicas, que o fazem ter uma interação mais acentuada e a formar ligações químicas estáveis (ZHUO et al., 2020; XIA; QIU; XIA, 2021). No entanto, muito ainda precisa ser investigado, como a escolha do MT ou o uso de grafeno puro ou com vacâncias.

Assim, faz-se relevante investigar e compreender as alterações que ocorrem nas propriedades dos materiais 2D, dada a combinação com átomos únicos de MT. Em termos da busca pela verificação de alterações no quesito da reatividade dos átomos únicos, pode-se fazer uso da comparação direta da adsorção molecular sobre os átomos isolados e sobre átomos únicos depositados sobre materiais 2D (o que poderá vir a responder a questão, uma vez constituído o sistema híbrido, como se dará o processo de adsorção molecular?). Como mencionamos antes, a interação de átomos únicos com grafeno, por exemplo, pode atuar no sentido de intensificação das propriedades catalíticas como na eletrorredução de CO₂ e ativação de metano (ZHUO et al., 2020; LU et al., 2020). Um outro ponto também a ser respondido é especificamente sobre o grafeno, qual o resultado da adsorção de diferentes MTs quando o grafeno é *pristine* ou apresenta vacâncias e, ainda, quando o grafeno é substituído pelo h-BN.

Portanto, a pesquisa de materiais planares (baseados no grafeno) em interação com átomos únicos é de grande interesse. Além disso, são necessários mais estudos para uma maior compreensão da interação desses sistemas, principalmente, no que diz respeito ao processo de adsorção e efeitos colaborativos entre as propriedades de ambos os sistemas. Paralelamente a isso, faz-se relevante a investigação das mudanças de reatividade química que podem ser averiguadas via adsorção molecular. Conseqüentemente, esse trabalho justifica-se na necessidade de melhorar o entendimento da interação de átomos únicos de MT e materiais 2D, no sentido de aprofundar a compreensão atômica desses sistemas, via cálculos computacionais, buscando ir além do entendimento dado ao grafeno.

1.3 Objetivos

Nosso principal objetivo consiste em estudar um único átomo de metal de transição (MT = Co, Ni, Rh, Pd, Ir e Pt) interagindo com materiais bidimensionais tais como grafeno (*pristine* e com vacância) e h-BN e, posteriormente, elucidar as principais propriedades e mecanismo que regem a formação dos SACs. Também, realizar o estudo comparativo dos MTs quando depositados sobre o mesmo suporte, visando entender a adsorção dos diferentes MTs, além de, verificar a adsorção de um mesmo MT em diferentes substratos, como grafeno *pristine* (GP), grafeno com monovacância (GMV) e h-BN.

No presente trabalho analisamos a estabilidade energética e as principais propriedades dos sistemas envolvidos na interação, assim como, apresentamos todos os testes computacionais para os materiais bidimensionais. Entre as propriedades, fizemos a análise da energia relativa total, energia de ligação, energia de adsorção, energia de interação, energia de distorção, momento magnético total, comprimento médio de ligação e número de coordenação efetivo. Estudamos também a estrutura eletrônica do sistema quando o MT está adsorvido e/ou ancorado sobre grafeno (*pristine* e com monovacância) e h-BN. Entre as propriedades eletrônicas, estudamos a densidade de estados, população Hamiltoniana projetada dos orbitais cristalinos, carga e índice de hibridização. Para alcançar os objetivos traçados empregamos cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Assim, esperamos melhorar o entendimento dos sistemas formados por MTs adsorvidos sobre materiais bidimensionais e fornecer contribuições para essa área de estudo.

2 METODOLOGIA

O estudo de sistemas em escala nanométrica como átomos, clusters, moléculas e cristais é fundamentado pela Mecânica Quântica. Um dos principais objetivos é determinar com precisão as propriedades desses sistemas, como informações estruturais e eletrônicas através da resolução da equação de Schrödinger (SCHRÖDINGER, 1926). Existe uma miríade de métodos de cálculos para obtenção dessas propriedades e os mesmos são definidos de acordo com o rigor teórico que influencia diretamente no custo computacional (ADAMS, 2001). O método de cálculo de primeiros princípios se destaca por usar diretamente como base inicial as leis fundamentais da ciência sem ajustes empíricos como, por exemplo, a DFT (MORGON; COUTINHO, 2007). A DFT se destaca em consequência de seus resultados e a descreveremos nesse capítulo, mas antes, vamos mencionar os problemas e primeiras soluções de cálculos que precederam essa teoria.

2.1 Problema de muitos corpos

A investigação das propriedades dos materiais em séculos anteriores não era profusa de detalhes como hoje. O advento da Mecânica Quântica e de métodos computacionais foi fundamental para obtenção de mais conhecimento e informação sobre a matéria em nível atômico. Avanços na Mecânica Quântica ocorreram e ocorrem a partir de ideias como as aplicadas no estudo das propriedades de sistemas nanométricos. Nesse contexto, o conhecimento sobre a estrutura eletrônica é muito importante porque mostra as características dos materiais, já que são os elétrons da camada de valência dos átomos os responsáveis pelas interações, ligações químicas e estão, portanto, diretamente relacionados ao comportamento das propriedades do sistema (MARZARI; FERRETTI; WOLVERTON, 2021). Essa investigação é feita a partir da equação de Schrödinger, para obtenção de informações, quando encontrada a função de onda.

2.1.1 Hamiltoniano de muitos corpos

Em 1926, o físico Erwin Schrödinger (1887-1961) apresentou uma das principais contribuições para o desenvolvimento da Mecânica Quântica. Em seu trabalho fundamentou-se uma equação capaz de obter informações sobre o movimento dos elétrons em órbitas atômicas estacionárias, conhecida como equação de Schrödinger (SCHRÖDINGER, 1926). O movimento dessas partículas foi associado à propagação de uma onda e a teoria de Schrödinger mostrou que esses entes físicos obedecem às leis de movimento ondulatório (SCHRÖDINGER, 1926; ZEILMANN; SPENASSATO; ORO, 2008).

A equação de Schrödinger fornece informações em relação à evolução temporal do estado de um sistema a partir de sua solução. Para obter as propriedades ou qualquer informação do sistema é necessário conhecer a função de onda, que é a solução da equação de Schrödinger para um sistema com N_e elétrons e N_n núcleos, expressa como:

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}; t), \quad (2.1)$$

onde \hat{H} e $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}; t)$ são, respectivamente, o operador Hamiltoniano e a função de onda de um sistema de muitos corpos. Já $\{\vec{r}_i\} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$ e $\{\vec{R}_\alpha\} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_n})$ são, respectivamente, os conjuntos de coordenadas eletrônicas e nucleares.

O operador Hamiltoniano possibilita a descrição do comportamento quântico do sistema com suas interações. Dessa forma, até representa um problema de muitos corpos (PIOTROWSKI, 2012). Supondo um único átomo contendo uma miríade de elétrons, em uma análise de um sistema como esse, consideramos seu movimento influenciado por uma interação Coulombiana repulsiva entre pares de elétrons que constituem o átomo, além da interação de atração entre cada um desses elétrons e o núcleo atômico. Agora, para um sistema com muitos átomos, o aumento vai ser significativo para N_e elétrons e N_n núcleos, o que resulta em uma grande complexidade para resolver a equação de Schrödinger e incapacidade de resultados exatos para as propriedades.

O operador Hamiltoniano não relativístico para o sistema multieletrônico é dado pela equação:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{J=\alpha+1}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha Z_J}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_J|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde m_e e M_α são, respectivamente, a massa do elétron i e a massa do núcleo α . Os termos \hbar , ϵ_0 , e e Z_α são, respectivamente, a constante de Planck dividida por 2π , permissividade do vácuo, carga do elétron e número atômico do núcleo.

Na equação (2.2) o Hamiltoniano tem cinco contribuições diferentes para a energia total. O primeiro e segundo termos estão associados, respectivamente, a energia cinética eletrônica e energia cinética nuclear, o terceiro termo é referente a energia de interação atrativa elétron-núcleo e, o quarto e quinto termos referem-se, respectivamente, a energia de interação repulsiva elétron-elétron e núcleo-núcleo. Podemos reescrever a equação (2.2) como:

$$\hat{H}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = \hat{T}_e(\{\vec{r}_i\}) + \hat{T}_n(\{\vec{R}_\alpha\}) + \hat{V}_{e,n}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) + \hat{V}_{e,e}(\{\vec{r}_i\}) + \hat{V}_{n,n}(\{\vec{R}_\alpha\}). \quad (2.3)$$

A função de onda pode ser escrita como produto entre uma parte espacial e outra temporal, como:

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}; t) = \Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\})\tau(t). \quad (2.4)$$

Dado o fato dos graus de liberdade espacial e temporal serem independentes, pode-se usar a técnica de separação de variáveis e realizar o desacoplamento da equação (2.1), resultando em duas equações independentes, uma somente na posição e outra no tempo:

$$\hat{H}\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = E\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}), \quad (2.5)$$

$$i\hbar\frac{\partial\tau(t)}{\partial t} = E\tau(t). \quad (2.6)$$

A equação (2.6) tem como solução:

$$\tau(t) = Ae^{\frac{-iEt}{\hbar}}. \quad (2.7)$$

Já a equação (2.5) é conhecida como equação de Schrödinger independente do tempo. Para que seja resolvida e conseqüentemente obtenha-se $\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\})$ e, então, juntamente com o resultado da equação (2.7), possa-se encontrar a função de onda, é necessário saber dos potenciais de interação. No entanto, o Hamiltoniano mostra que elétrons e núcleos possuem um movimento conjunto (HOULLAUER, 2007). Então, resolver a equação de forma exata é inviável devido a essa correlação e uma estratégia é o uso de aproximações, como a de Born-Oppenheimer.

2.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A equação de Schrödinger independente do tempo apresentada anteriormente carrega o Hamiltoniano eletrônico e nuclear que consistem de uma grande gama de interações individuais e conjuntas, como a própria interação elétron-núcleo, deixando sua solução inviável. No entanto, Max Born (1882-1970) e Julius Robert Oppenheimer (1904-1967) contribuíram para o estudo de sistemas de muitos corpos. Consideraram os elétrons se movendo em um campo de núcleos fixos, obtendo informações importantes da parte eletrônica (HOULTHAUSEN; KOCH, 2001; CARDOSO, 2017). Nessa aproximação, a função de onda de muitos corpos é expressa como um produto da função de onda eletrônica com a função de onda nuclear, como mostra a equação (2.8). Para simplificar a notação, usaremos unidades atômicas, onde o módulo da carga do elétron (e), a massa do elétron (m_e) e a constante de Planck (ε_0) são iguais a unidade.

$$\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha^P\})\psi_n(\{\vec{R}_\alpha\}), \quad (2.8)$$

sendo $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha^P\})$ uma função de onda eletrônica que possui dependência do conjunto de coordenadas eletrônicas e depende parametricamente das coordenadas nucleares, isto é, $\{\vec{R}_\alpha^P\}$. Já $\psi_n(\{\vec{R}_\alpha\})$ é uma função de onda nuclear. Substituindo a equação (2.8) na equação (2.5), temos:

$$\hat{H}\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha^P\})\psi_n(\{\vec{R}_\alpha\}) = E\psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha^P\})\psi_n(\{\vec{R}_\alpha\}). \quad (2.9)$$

Consequentemente, o Hamiltoniano pode ser separado em uma parte eletrônica e outra nuclear:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n. \quad (2.10)$$

Para cada um desses Hamiltonianos, temos:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\{\vec{r}_i\}) + \hat{V}_{e,n}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) + \hat{V}_{e,e}(\{\vec{r}_i\}), \quad (2.11)$$

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n(\{\vec{R}_\alpha\}) + \hat{V}_{n,n}(\{\vec{R}_\alpha\}). \quad (2.12)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer tem como essência esse desacoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear.

2.1.3 Problema de Estrutura Eletrônica

Na aproximação de Born-Oppenheimer é proposto uma separação do movimento eletrônico e nuclear nas equações que descrevem os sistemas quânticos. Esse procedimento é importante porque podemos considerar somente a parte eletrônica que é responsável pelas interações entre os sistemas, sendo o grande problema da resolução da equação de Schrödinger. A justificativa para essa aproximação é estabelecida pelo conhecimento de que o núcleo atômico é mais massivo em comparação aos elétrons, o que faz o movimento nuclear ser mais lento e sua energia cinética muito menor. A consequência é que os núcleos não acompanham a rápida mudança realizada pelos elétrons e com isso são pensados como fixos (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2018).

Através desses argumentos, temos que para essa parte eletrônica, a energia cinética nuclear é muito pequena e desprezada e o potencial de interação núcleo-núcleo constante (podendo ser feito igual a zero). Assim, temos duas equações de Schrödinger obtidas a partir da expressão (2.9), uma nuclear através do Hamiltoniano expresso pela equação (2.12) e outra eletrônica através do Hamiltoniano expresso pela equação (2.11):

$$\hat{H}_e \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha^P\}) = E_e \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha^P\}), \quad (2.13)$$

$$\hat{H}_n \psi_n(\{\vec{R}_\alpha\}) = E_n \psi_n(\{\vec{R}_\alpha\}). \quad (2.14)$$

Os resultados para a parte nuclear podem ser obtidos posteriormente, uma vez que dependerão da energia eletrônica. Essa aproximação é bem eficiente no processo de desacoplamento do movimento eletrônico e nuclear dos sistemas multieletrônicos. Mas, resolver a equação de Schrödinger de forma exata, ainda sim, não é possível devido a grande complexidade envolvida especialmente na interação elétron-elétron. Nesse caso,

recorremos a outros métodos para resolver a equação (2.13), como o método de Hartree e Hartree-Fock (HF) que se baseiam na função de onda e consideram que os elétrons possuem movimentos independentes em um potencial efetivo (EISBERG; RESNICK, 1985). Para esses métodos o problema multieletrônico com equação para N_e elétrons em interação passa a ser N_e equações de um elétron (CARDOSO, 2017). Ou ainda, o método que escolhemos para o nosso trabalho e que faz uso do funcional da densidade eletrônica, como proposto inicialmente por Thomas-Fermi (TF) (MORGON; COUTINHO, 2007). A proposta inicial de TF deu origem à consolidada Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KONH; SHAM, 1965).

2.2 Teoria do funcional da densidade

A DFT escreve a equação de Schrödinger como uma equação da densidade eletrônica, ou seja, a grandeza fundamental é a densidade eletrônica (MOREIRA, 2011). Os fundamentos da DFT foram estabelecidos pelos trabalhos de 1964 dos físicos Pierre Hohenberg e Walter Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) e em 1965 com os trabalhos de Kohn e Lu Jeu Sham (KONH; SHAM, 1965).

2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A DFT teve suas bases estabelecidas em 1964 por Hohenberg e Kohn (HK) através da proposta e prova de dois teoremas (HOHENBERG; KOHN, 1964). Tais teoremas são baseados na densidade eletrônica, que é a variável chave da DFT. Um dos objetivos da DFT consiste em determinar a densidade do estado fundamental e, conseqüentemente, a energia do estado fundamental. O primeiro teorema afirma:

Primeiro teorema de Hohenberg e Kohn: *Em um sistema multieletrônico sob a influência de um potencial externo v_{ext} , o potencial externo v_{ext} é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.*

O primeiro teorema pode ser demonstrado através da redução ao absurdo. Encontra-se uma incoerência ao assumir que o potencial externo não é um funcional único da densidade eletrônica. Inicialmente consideramos dois sistemas, um com potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ e o outro com $v'_{ext}(\vec{r})$ que levam a mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental. O sistema com estado fundamental Ψ tem potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ que é parte do Hamiltoniano \hat{H} e energia do estado fundamental E_0 . O outro sistema com estado fundamental Ψ' tem potencial externo $v'_{ext}(\vec{r})$ que é parte do Hamiltoniano \hat{H}' e energia do estado fundamental E'_0 . Um ponto importante é que esses potenciais externos são parte de Hamiltonianos que são diferentes (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001). Os Hamiltonianos são expressos, respectivamente:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e,n} + \hat{V}_{e,e}, \quad (2.15)$$

$$\hat{H}'_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}'_{e,n} + \hat{V}_{e,e}. \quad (2.16)$$

Expressando os valores esperados das respectivas energias do estado fundamental, temos:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{e,n} + \hat{V}_{e,e} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle, \quad (2.17)$$

$$E'_0 = \langle \Psi' | \hat{T}_e + \hat{V}'_{e,n} + \hat{V}_{e,e} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}'_{el} | \Psi' \rangle. \quad (2.18)$$

Usaremos o teorema variacional (HOHENBERG; KOHN, 1964) para continuar com a demonstração do primeiro teorema. Neste caso, é empregado o princípio da energia mínima para o estado fundamental (PARR; YANG, 1989). Então, o estado dinâmico de um sistema descrito por um determinado Hamiltoniano vai ter o valor médio de sua energia igual ou maior do que a energia do estado fundamental. Isso quer dizer que encontraremos aproximações de autoestados de energia mais baixa fazendo escolhas para funções de onda que contribuam para que o valor de energia seja o menor possível para o sistema (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2018). Assim, temos que:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H}_{el} | \Psi' \rangle, \quad (2.19)$$

$$E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}'_{el} | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}'_{el} | \Psi \rangle. \quad (2.20)$$

Podemos reescrever os Hamiltonianos usando:

$$\hat{H}_{el} = \hat{H}'_{el} + (\hat{H}_{el} - \hat{H}'_{el}), \quad (2.21)$$

$$\hat{H}'_{el} = \hat{H}_{el} + (\hat{H}'_{el} - \hat{H}_{el}). \quad (2.22)$$

Assim, as equações (2.19) e (2.20) ficam:

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

$$E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}'_{el} | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle + \langle \Psi | (\hat{H}'_{el} - \hat{H}_{el}) | \Psi \rangle. \quad (2.24)$$

A diferença entre os Hamiltonianos está na energia de interação elétron-núcleo, ou seja,

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H}'_{el} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | (\hat{V}_{e,n} - \hat{V}'_{e,n}) | \Psi' \rangle, \quad (2.25)$$

$$E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}'_{el} | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle + \langle \Psi | (\hat{V}'_{e,n} - \hat{V}_{e,n}) | \Psi \rangle. \quad (2.26)$$

A energia de interação elétron-núcleo é constituída pela soma sobre todos os elétrons, $\sum_{i=1}^{N_e} v_{ext}(\vec{r}_i)$, sendo $v_{ext}(\vec{r}_i)$ o potencial externo que atua sobre o movimento de cada elétron em interação com o núcleo (ARAÚJO, 2017).

Retornamos as equações (2.25) e (2.26):

$$E_0 < E'_0 + \int (v_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.27)$$

$$E'_0 < E_0 + \int (v'_{ext}(\vec{r}) - v_{ext}(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.28)$$

Fazendo a soma das equações (2.27) e (2.28), resulta:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (2.29)$$

que destaca um absurdo em consequência da proposta inicial e mostra que não pode existir dois potenciais externos distintos que dão origem a mesma densidade eletrônica do estado fundamental. Portanto, o primeiro teorema mostra que o potencial externo é determinado pela densidade eletrônica.

Do primeiro teorema já observamos que a densidade do estado fundamental é responsável pela obtenção das propriedades de interesse. Hohenberg e Kohn também mostraram como identificar quando a densidade é de fato do estado fundamental. O segundo teorema afirma:

Segundo teorema de Hohenberg e Kohn: *Em um sistema multieletrônico sob a influência de um potencial externo v_{ext} , a energia do estado fundamental $E[\rho]$ é mínima para densidade $\rho(\vec{r})$ correta.*

O segundo teorema pode ser demonstrado considerando os resultados obtidos no primeiro teorema, o qual garante que a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ determina o potencial v_{ext} , o hamiltoniano \hat{H} e a função de onda Ψ (PARR; YANG, 1989). Assim, podemos fazer um comparativo entre estados com aproximações da energia associada ao estado fundamental. Iniciamos expressando a energia como funcional da densidade eletrônica,

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e,e}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e,n}[\rho(\vec{r})], \quad (2.30)$$

onde cada termo também é um funcional da densidade. Os dois primeiros termos da equação (2.30) constituem o funcional de HK, expresso como:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e,e}[\rho(\vec{r})], \quad (2.31)$$

que é um funcional independente do sistema, ou seja, preserva sua forma para qualquer sistema eletrônico, também conhecido como funcional universal. Com base nisso, reescrevemos a equação (2.30):

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{e,n}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.32)$$

Para um sistema do estado fundamental consideramos que a densidade $\rho_0(\vec{r})$ determina a função de onda Ψ_0 . Já outro sistema qualquer vai apresentar uma densidade $\rho(\vec{r})$ que determina a função Ψ . Em caso de igualdade entre essas densidades, as funções de ondas também serão iguais e, conseqüentemente, as energias serão do estado fundamental. No entanto, para uma diferença entre essas densidades, as funções de onda serão diferentes e, conseqüentemente, a energia $E[\rho(\vec{r})]$ será maior do que a energia do estado fundamental $E_0[\rho(\vec{r})]$. Escrevemos a energia para ambos os sistemas segundo a equação (2.32), como:

$$E_0[\rho_0(\vec{r})] = F_{HK}[\rho_0(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.33)$$

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.34)$$

A partir desse contexto, aplicamos o teorema variacional e podemos ver que a energia do estado fundamental é menor do que as energias de outros estados que não são do estado fundamental. Assim,

$$E[\Psi_0] < E[\Psi], \quad (2.35)$$

onde reescrevemos como:

$$\langle \Psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{e,e} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{e,n} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{e,e} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{e,n} | \Psi \rangle. \quad (2.36)$$

Neste caso, temos a soma do funcional HK e potencial externo,

$$F_{HK}[\rho_0(\vec{r})] + \int \rho_0(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r} < F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})v_{ext}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.37)$$

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (2.38)$$

A equação (2.38) mostra, de acordo com o segundo teorema, que a energia é um funcional da densidade eletrônica e seu valor vai ser mínimo quando a densidade for a do estado fundamental. Portanto, a densidade exata do estado fundamental é determinada minimizando-se a energia.

Os teoremas de HK são os pilares da DFT e estabelecem que de fato a densidade eletrônica é importante para descrever sistemas multieletrônicos. Mas, só um ano depois da apresentação dos teoremas da DFT é que ela foi tornada prática através das equações de Kohn-Sham.

2.2.2 Equações de Kohn-Sham

Os trabalhos de HK estabelecem a densidade eletrônica como variável chave, no entanto, não definem de forma prática como realizar o cálculo da densidade eletrônica, além de não fornecerem os termos energéticos como funcionais da densidade como, por exemplo,

a forma do próprio funcional universal em termos da densidade (SHOLL; STECKEL, 2009). Então, um ano após a contribuição de HK, em 1965, Kohn e Sham (KS) apresentaram suas contribuições para a DFT e mostraram como podemos calcular a densidade $\rho(\vec{r})$ e o funcional $E[\rho(\vec{r})]$ a partir de um sistema fictício (KONH; SHAM, 1965). A estratégia proposta por eles foi descrever um sistema de partículas interagentes com base em um sistema equivalente de partículas não-interagentes. Neste âmbito, muda-se a energia cinética do sistema real com densidade $\rho_0(\vec{r})$ pela energia cinética do sistema fictício com densidade $\rho_s(\vec{r})$, levando em consideração que suas densidades são iguais.

A ideia básica da estratégia é que o sistema de equações de KS é aplicado em sistemas de referência não-interagentes, ou seja, equações de partículas independentes que diferem dos sistemas interagentes. Os teoremas de HK garantem que essa estratégia seja aplicada, uma vez que, os sistemas possuem as mesmas densidades eletrônicas. Assim, novas abordagens são desenvolvidas para o funcional universal, onde a maior parte da energia cinética pode ser calculada com precisão e as demais contribuições são associadas as partes não clássicas para a energia de interação elétron-elétron. Isto posto, grande parte da energia total é calculada com exatidão e a pequena parte que resta é aproximada através de funcionais. Então, a energia cinética para o sistema mencionado é obtida:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \langle \Phi_i | \nabla^2 | \Phi_i \rangle, \quad (2.39)$$

onde mesmo o sistema não-interagente possuindo a mesma densidade eletrônica do sistema interagente, essa energia é diferente (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).

Um ponto importante é que a energia expressa na equação (2.39) não é exatamente um funcional da densidade explícito, no entanto, é escrita em termos dos orbitais de uma partícula Φ_i que, por sua vez, são funcionais da densidade. A conexão entre o sistema não-interagente e o sistema interagente se dá pela densidade eletrônica, onde em termos dos orbitais de KS, temos:

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i^{KS}(\vec{r}_i)|^2. \quad (2.40)$$

No desenvolvimento de KS, além da separação em duas partes da energia cinética $T_e[\rho]$, uma contribuição da correlação dinâmica do sistema interagente $V_c[\rho]$ e outra do gás de elétrons do sistema não-interagente $T_s[\rho]$, o potencial de interação elétron-elétron $V_{e,e}[\rho]$ também é dividido, com um termo correspondendo ao potencial eletrostático de Hartree $V_H[\rho]$ e o outro à interação de troca e efeitos de correlação V_x . Assim, o funcional $F_{KS}[\rho]$ é expresso como:

$$F_{KS}[\rho] = T_e[\rho] + V_{e,e}[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.41)$$

onde o termo para a energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ inclui todas as contribuições energéticas não incluídas de forma explícita: (i) a energia de troca, (ii) a energia de

correlação, (iii) uma porção da energia cinética (diferença das energias cinéticas entre um sistema de elétrons não-interagente e um interagente) e, (iv) a correção para a auto-interação, introduzida pelo potencial de Coulomb clássico (PIOTROWSKI, 2012).

Agora, a energia total do sistema pode ser escrita em termos do funcional universal expresso pela equação (2.41), ou seja,

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.42)$$

A equação anterior pode ser reescrita considerando a energia cinética do sistema não-interagente expresso pela equação (2.39), os orbitais de KS dados pela equação (2.40) e explicitando o termo de Hartree, temos então:

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \langle \Phi_i^{KS} | \nabla^2 | \Phi_i^{KS} \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \\ + E_{xc}[\rho] - \sum_{I=1}^{N_n} Z_\alpha \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} d\vec{r}, \quad (2.43)$$

onde todos os termos com exceção da energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ são bem definidos e são responsáveis pela maior contribuição energética da energia total. A complexidade de calcular a energia total de forma exata se deve à energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$.

A densidade eletrônica do estado fundamental é essencial para obter a energia total tanto que para isso se conheça o funcional de troca e correlação. Os orbitais de KS são funcionais da densidade fazendo com que a energia cinética do sistema não-interagente também seja um funcional implícito. Esses orbitais de uma única partícula obedecem ao vínculo de ortonormalidade:

$$\int (\Phi_i^{KS}(\vec{r}))^* \Phi_j^{KS}(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij}, \quad (2.44)$$

que é equivalente ao vínculo de conservação do número de partículas: $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$.

Os orbitais de KS podem ser obtidos minimizando o funcional de energia total em relação à densidade eletrônica, obedecendo ao vínculo de ortonormalidade, uma vez que T_s é um funcional orbital e E_{xc} é um funcional da densidade. Para isso, é conveniente utilizar o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. O vínculo da conservação do número de partículas é adicionado multiplicando-se a equação de vínculo ao multiplicador indeterminado de Lagrange μ , e adicionando o produto resultante ao funcional a ser minimizado. Portanto, o mínimo para o funcional de energia total será dado por:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\}_\rho = 0. \quad (2.45)$$

Pode-se escrever de forma equivalente:

$$\int \delta \rho(\vec{r}) \left\{ \xi(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{xc}(\rho(\vec{r})) - \mu \right\} d\vec{r} = 0, \quad (2.46)$$

onde:

$$\xi(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.47)$$

e

$$V_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}, \quad (2.48)$$

sendo esta última expressão o potencial de troca e correlação do gás de elétrons homogêneos e o multiplicador de Lagrange, μ , passa a ser diretamente associado ao vínculo:

$$\int \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0. \quad (2.49)$$

Assim, a equação (2.46) mostra que a densidade eletrônica responsável pela minimização do funcional de energia de HK pode ser obtida a partir dos zeros do operador que está no integrando da equação. O resultado é um sistema de partículas não-interagentes movendo-se sob a influência da seguinte energia potencial:

$$V^{KS} = \xi(\vec{r}) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.50)$$

Para um potencial V^{KS} , a densidade exata do estado fundamental de um sistema com N_e elétrons pode ser obtida pela expressão (2.40) com Φ_i^{KS} correspondendo ao conjunto das N_e soluções de mais baixa energia da equação de partícula única:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{KS}\right) \Phi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i^{KS}(\vec{r}), \quad (2.51)$$

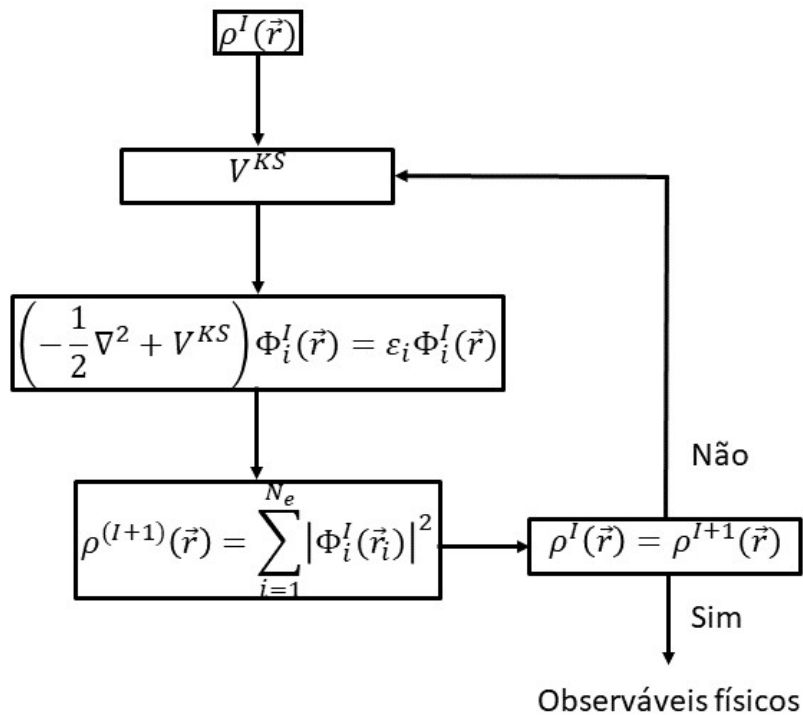
sendo $V^{KS}[\rho]$ o potencial efetivo de KS e ε_i os autovalores de energia de KS.

O método de KS é exato quando conhecemos o funcional de energia de troca e correlação. Isso quer dizer que o funcional de energia total pode ser obtido corretamente. Mas, como ainda não se tem uma definição única (definitiva) para este funcional, utilizam-se aproximações. As equações (2.40), (2.50) e (2.51) são conhecidas como equações de KS e para resolvê-las é necessário recorrer ao método autoconsistente (ver figura 3), levando a determinação de vários observáveis físicos (energia de ligação, forças, módulo de elasticidade, entre outros). Nesse método, iniciamos com a definição da densidade eletrônica, em seguida, calculamos o potencial efetivo e, a partir dele, resolvemos a equação de uma partícula para determinar os orbitais de KS. Com isso em mãos, calculamos uma nova densidade e comparamos com a densidade inicial, havendo convergência, a energia e as propriedades são obtidas, caso contrário, o ciclo se repete.

Como mencionado, não se tem uma forma exata para o funcional de troca e correlação, conseqüentemente, existe um desenvolvimento contínuo de aproximações de funcionais para resolver as equações. Existem várias aproximações, uma delas é a aproximação da densidade local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*) que usa a densidade uniforme de gás homogêneo de elétrons para calcular a energia de troca e correlação. Um

refinamento é desenvolvido para essa aproximação no tratamento de sistemas reais, ou seja, com densidade não homogênea, trata-se da aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*), a qual expressa o funcional de troca e correlação em termos do gradiente da densidade (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2018). Portanto, chegamos a um ponto que podemos afirmar que a DFT tornou-se uma ferramenta efetiva de cálculo, passando de teoria para método, a partir dos trabalhos e estratégias definidas por KS para tratar sistemas multieletrônicos.

Figura 3 – Ciclo de autoconsistência.



Fonte: próprio autor.

2.2.3 Funcionais de troca e correlação

O funcional de energia de troca e correlação é um obstáculo no desenvolvimento do ciclo autoconsistente porque não é completamente definido, tornando difícil a determinação da energia total do estado fundamental. Escrevemos ele como:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}([\rho], \vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.52)$$

sendo $\varepsilon_{xc}([\rho], \vec{r})$ a correta energia de troca e correlação de cada partícula. Reescrevemos a equação (2.52) com um termo de troca e outro para correlação:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]. \quad (2.53)$$

Algumas aproximações foram desenvolvidas e são usadas para esse funcional de troca e correlação. Uma das alternativas é a LDA originalmente desenvolvida no trabalho de

KS que utiliza um gás de elétrons homogêneo para fazer uma aproximação para o funcional de troca e correlação. Este gás de elétrons é localmente uniforme e, na aproximação, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ varia lentamente em torno de um ponto \vec{r} do espaço (MOREIRA, 2011). A LDA utiliza funcional local e expressa a energia de troca e correlação como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cong E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.54)$$

onde a integral associa todo o espaço e ε_{xc}^{hom} é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\vec{r})$. Derivando essa energia de troca e correlação, $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, encontra-se o potencial de troca e correlação da LDA,

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.55)$$

o qual é usado no potencial efetivo de KS e na equação de KS que através de uma solução autoconsistente define a aproximação de densidade local (PARR; YANG, 1989).

A expressão para a energia de troca e correlação pode ser reescrita fazendo uma separação na energia de troca e correlação por elétron, sendo:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cong E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{hom}(\rho(\vec{r}))] d\vec{r}, \quad (2.56)$$

onde $\varepsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r}))$ corresponde a energia de troca e $\varepsilon_c^{hom}(\rho(\vec{r}))$ a energia de correlação por elétron.

O termo de troca $\varepsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r}))$ é facilmente determinado para um gás homogêneo, usando funções de onda da energia de troca de Hartree-Fock é dado por:

$$\varepsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.57)$$

O termo de correlação $\varepsilon_c^{hom}(\rho(\vec{r}))$ mesmo para um gás homogêneo é complexo de ser determinado exatamente, existindo algumas formas com diferentes precisões a serem verificadas. Por exemplo, através de simulação de Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente, Ceperley e Alder calcularam com precisão o termo $\varepsilon_c^{hom}(\rho(\vec{r}))$ (CEPERLEY; ALDER, 1980). Expressões analíticas também são muito utilizadas, como a apresentada por Vosko, Wilk e Nusair (1980):

$$\varepsilon_c^{hom} = \frac{A}{2} \left(\ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \operatorname{arctg} \frac{Q}{2x+b} \right) - \frac{A}{2} \frac{bx_0}{X(x_0)} \left(\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \operatorname{arctg} \frac{Q}{2x+b} \right), \quad (2.58)$$

onde $x = \left(\frac{1}{4/3\pi\rho} \right)^{1/6}$, $X(x) = x^2 + bx + c$, $Q = \sqrt{4c - b^2}$, $A = 0,0621814$, $x_0 = -0,409286$, $b = 13,0720$ e $c = 42,7198$.

Escrevendo a energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ conforme feito para cada elétron, por exemplo, a energia de troca $E_x[\rho(\vec{r})]$ é expressa por:

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho(\vec{r})]^{\frac{4}{3}} d\vec{r}, \quad (2.59)$$

onde $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$, assim:

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \int [\rho(\vec{r})]^{\frac{4}{3}} d\vec{r}. \quad (2.60)$$

A LDA forneceu uma aproximação simples para o funcional de troca e correlação considerando um gás de elétrons homogêneo e uma densidade eletrônica constante que omite termos não clássicos do potencial efetivo de KS. No entanto, grande parte dos sistemas físicos apresentam grandes variações em suas densidades, o que faz a LDA ser comprometida na aproximação da energia de troca e correlação.

A aproximação GGA considera, além da densidade eletrônica no ponto \vec{r} , o gradiente da densidade na expressão do funcional de troca e correlação. Esse funcional agora é expresso em função da densidade eletrônica local e do gradiente dessa densidade. Então, podemos escrever a energia de troca e correlação como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cong E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.61)$$

O potencial de troca e correlação V_{xc}^{GGA} é expresso pela derivada funcional da energia E_{xc}^{GGA} ,

$$V_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{GGA}}{\delta \rho} = \frac{\delta f}{\delta \rho(\vec{r})} - \nabla \left(\frac{\delta f}{\delta \nabla \rho(\vec{r})} \right). \quad (2.62)$$

A aproximação para o funcional de troca e correlação pode ser empregada de formas distintas, visto que, a função $f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ não é definida de uma única forma, e depende de como as informações do gradiente da densidade eletrônica são escolhidas. Existem inúmeras propostas para o funcional E_{xc}^{GGA} , atualmente uma das mais utilizadas se baseia no trabalho de Perdew, Burke e Ernzerhof. No ano de 1996, esses três pesquisadores divulgaram em seus trabalhos uma proposta para o funcional de troca e correlação, expressando a função $f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$, conhecido como PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

O funcional PBE foi desenvolvido para simplificar o funcional proposto por Perdew e Wang (1992), o PW91, reduzindo alguns parâmetros de modo que seja considerada somente a parte energética relevante para o sistema. Essa parte energética mais importante surge do acoplamento das informações corretas também geradas pela LDA com informações do sistema não-homogêneo. A importância desse funcional semilocal é a capacidade de fornecer resultados precisos sobre propriedades físicas e químicas dos sistemas como as próprias ligações químicas (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

A expressão para o funcional de troca PBE é dado pela equação:

$$E_x^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) F_x^{PBE}(s) d\vec{r}, \quad (2.63)$$

onde $\varepsilon_x(\rho(\vec{r}))$ é a energia de troca por partícula de um gás de elétrons homogêneo e F_x^{PBE} é o fator de intensificação (*enhancement*) formado pela parte não-homogênea que

compreende as informações empregadas pelo gradiente. Segundo o funcional PBE, o fator de *enhancement* é expresso como:

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \quad (2.64)$$

sendo que para pequenas variações da densidade, ou seja, muito próximo de uma densidade uniforme, a expansão do gradiente não fornece boa aproximação para a energia de troca e correlação como forneceria a LDA. Para retornarmos a resposta linear da LDA e a própria aproximação da densidade local é feito $s \rightarrow 0$. Temos que $\mu = \beta(\pi^2/3) = 0,21951$, $\beta = 0,066725$ e $\kappa = 0,804$ (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

Agora a expressão para o funcional de correlação PBE é dado pela equação:

$$E_c^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) [\varepsilon_c(\rho(\vec{r})) + H_c^{PBE}(r_s, t)] d\vec{r}, \quad (2.65)$$

onde $\varepsilon_c(\rho(\vec{r}))$ é a energia de correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo, $H_c^{PBE}(r_s, t)$ é a contribuição do gradiente dada por:

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (2.66)$$

sendo r_s o raio de Wigner-Seitz, t a densidade do gradiente adimensional,

$$t(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2k_s \rho(\vec{r})}, \quad (2.67)$$

o termo A ,

$$A(\vec{r}) = \frac{\beta}{\gamma} \left(\frac{1}{\gamma e^{-\varepsilon_c/\gamma} - 1} \right), \quad (2.68)$$

o termo γ ,

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, \quad (2.69)$$

e k_s o número de onda de Thomas-Fermi, $\sqrt{4k_F/\pi}$.

O funcional PBE não assume parâmetros empíricos ajustáveis e fornece muita informação dos sistemas de forma teórica com alto nível de precisão. Então, generalizando para os demais funcionais semilocais GGA, observa-se que vai haver um melhor resultado quanto às propriedades dos sistemas, como as energias de ligação, energias atômicas, entre outras, como também propriedades estruturais.

2.3 Correções de van der Waals

Um dos grandes destaques da DFT reside na descrição estrutural dos mais variados materiais, sejam eles objetos de estudo integrantes das áreas de física, química, engenharias, entre outras. A priori a confiabilidade e precisão na descrição das propriedades estruturais

ficam a cargo da escolha do funcional de troca e correlação adequado ao respectivo sistema de interesse. No entanto, há uma falha irremediável na descrição de interações fracas, as quais não são contabilizadas pela DFT que usa os funcionais de troca e correlação usuais. Dessa forma, para sistemas fracamente interagentes e/ou com interações de longo alcance faz-se necessária a introdução de correções de van der Waals (vdW).

As correções de vdW são adicionadas à DFT como forma de melhorar a precisão na descrição das interações entre os sistemas, dentro do contexto complexo de procurar descrever adequadamente fenômenos quânticos (LONDON, 1937). As forças de vdW estão relacionadas às interações intermolecular que não correspondem à forma covalente ou iônica. Quando comparadas com as forças intramoleculares, responsáveis pela ligação entre os átomos, são muito fracas. Assim, para sistemas fracamente ligados, essas interações são muito importantes quanto as suas propriedades, estando relacionadas à estabilidade e à formação molecular. Podemos destacar como sistemas que se enquadram com tais características as moléculas de DNA (CHANG; CHENG, 1996), grafeno (RYDBERG et al., 2003) e interação de moléculas com superfícies (FREIRE et al., 2018; HANKE et al., 2012).

Na composição das interações de vdW são incluídas: (i) força de Keesom – interação entre dois dipolos permanentes, (ii) força de Debye – interação entre um dipolo permanente e um dipolo induzido e (iii) força de London – interação entre dois dipolos induzidos instantaneamente (BERLAND et al., 2015). Esse conjunto constitucional de interações são, respectivamente, do tipo eletrostática, de indução e dispersiva. Sendo as forças de Keesom e Debye clássicas e incorporadas nos funcionais de troca e correlação. Já a interação entre dipolos induzidos tem origem não clássica, ou seja, é atribuída ao movimento correlacionado dos elétrons e que surge das flutuações na densidade eletrônica.

Como mencionado, as aproximações local (LDA) e semi-local (GGA) na DFT negligenciam as dispersões, não descrevendo as forças de vdW devido às correlações não locais de longo alcance. Então, inicialmente foram considerados parâmetros ajustáveis empiricamente para descrever as forças de vdW. Na energia total é adicionada a energia de dispersão (E_{disp}), assim,

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp}, \quad (2.70)$$

onde E_{KS-DFT} é a energia de KS determinada de acordo com o específico funcional de troca e correlação através do processo autoconsistente. E E_{disp} é a correção da energia de dispersão calculada empiricamente através de:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}), \quad (2.71)$$

para s_6 correspondendo ao fator de escala global dependente do funcional de troca e correlação, N é o número de átomos no sistema, C_6^{ij} é o coeficiente de dispersão para o par de átomos ij e R_{ij} é a distância interatômica.

O termo $f_{dmp}(R_{ij})$ da equação (2.71) denota uma função de amortecimento expressa na forma:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}}, \quad (2.72)$$

usada quando R for pequeno para não considerar a dupla contagem na correlação em interações de curto alcance e igual a 1 para grandes distâncias interatômicas. O termo d especifica a parametrização que auxilia na correção de distâncias intermediárias e R_r é a soma dos raios de vdW.

Os coeficientes de dispersão C_6^{ij} foram empregados de forma empírica nos métodos de Grimme, que são muito conhecidos quanto a essa parametrização, estando presentes nas suas correções definidas como DFT-D (GRIMME, 2004) e DFT-D2 (GRIMME, 2006). Nesta abordagem, até aqui descrita, nos referimos à correção DFT-D2, que obtém o coeficiente C_6^{ij} através de potenciais de ionização de cada átomo e polarizabilidade de dipolos estáticos em cálculos híbridos DFT-PBE0 (ADAMO; BARONE, 1999). Para o qual são obtidos bons resultados para diversos sistemas usando uma média geométrica do tipo $C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}$.

Ambos os métodos DFT-D e DFT-D2 carregam uma abordagem empírica, sendo que o segundo supera algumas limitações do primeiro, como parâmetros para mais elementos. Um outro ponto é que as correções no método DFT-D2 não dependem da estrutura eletrônica e não usam C_6^{ij} dependente do número de coordenação. Esta última consideração é incluída na evolução do método conhecida como DFT-D3 (GRIMME et al., 2010). Nessa nova proposta, o objetivo imposto por Grimme é obter os C_6^{ij} ampliados para mais elementos com o mínimo de empirismo. Assim, a energia total segue a estrutura apresentada em (2.70) na forma $E_{DFT-D3} = E_{KS-DFT} + E_{disp}$. Mas é diferente na consideração do ambiente vizinho a cada átomo, com interação de pares de átomos para além deste tipo de interação, ou seja, com 2 e 3 átomos. A energia de dispersão é então expressa como:

$$E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)}, \quad (2.73)$$

onde $E^{(2)}$ representa a contribuição para a energia de dispersão da interação entre dois corpos, isto é,

$$E^{(2)} = \sum_{ab} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{ab}}{r_{ab}^n} f_{d,n}(r_{ab}), \quad (2.74)$$

e $E^{(3)}$ entre três corpos:

$$E^{(3)} = \sum_{abc} f_{d,(3)}(\bar{r}_{abc}) E^{abc}. \quad (2.75)$$

Na equação (2.74) o termo s_n representa o fator de escala global, C_n^{ab} o coeficiente de dispersão médio para o par de átomos ab e r_{ab}^n a distância internuclear. Já $f_{d,n}$ denota

a função de amortecimento, determinando o alcance da correção de dispersão. Essa função é apresentada como:

$$f_{d,n}(R_{ab}) = \frac{1}{1 + 6(R_{ab}/(s_{r,n}R_0^{ab}))^{-\alpha_n}}, \quad (2.76)$$

em que $s_{r,n}$ depende da ordem dos raios de corte R_0^{ab} . Os termos α_n são parâmetros ajustáveis de tendência para que a correção de dispersão seja 1% menor em relação a máxima magnitude da energia de dispersão para distâncias referentes à ligação covalente. Grimme verificou instabilidade no método para termos $n > 8$. Assim, um truncamento é feito para valores maiores que $n = 8$. O coeficiente C_6^{ab} é então expresso de acordo com o proposto por Casimir-Polder na forma (CASIMIR; POLDER, 1948):

$$C_6^{ab} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha^a(i\omega)\alpha^b(i\omega)d\omega, \quad (2.77)$$

onde $\alpha(i\omega)$ é a polarizabilidade dependente da frequência de dipolos fragmentados.

Na equação (2.75) o termo $f_{d,(3)}$ denota a função de amortecimento para três corpos, \bar{r}_{abc} é a distância média geométrica entre os átomos e E_{abc} é derivado da teoria de perturbação,

$$E_{abc} = \frac{C_9^{abc}[3\cos(\theta_\alpha)\cos(\theta_b)\cos(\theta_c) + 1]}{(r_{ab}r_{bc}r_{ca})^3}, \quad (2.78)$$

sendo θ_α , θ_b e θ_c os ângulos internos do triângulo formado pelos três átomos distantes por r_{ab} , r_{bc} e r_{ca} , e C_9^{abc} são coeficientes constantes de dipolo triplo que podem ser aproximados pela média geométrica:

$$C_9^{abc} \simeq -\sqrt{C_6^{ab}C_6^{ac}C_6^{bc}}. \quad (2.79)$$

A contribuição energética referente a três corpos é explicada por Grimme não ter grande peso podendo ser desprezada para moléculas pequenas, o que acaba diminuindo o custo computacional (GRIMME et al., 2010; FREIRE et al., 2018). Portanto, utilizamos neste trabalho as correções DFT-D3 porque nossas análises são desenvolvidas para interações entre átomos metálicos e suportes pouco interagentes como o grafeno.

2.4 Método PAW (*Projector Augmented Wave*)

Na seção 2.2.2 vimos que o conjunto de equações de KS tratam o sistema através de uma equação de Schrödinger de partícula única que é resolvida através de um método autoconsistente. Nesse método autoconsistente a ideia inicial é propor uma densidade eletrônica com base nas características do sistema e, assim, nas informações sobre os orbitais de KS. No entanto, a complexidade em tratar a estrutura eletrônica de sistemas periódicos está na determinação desses orbitais para que a equação de KS seja resolvida. Assim, faz-se

necessária a determinação de conjuntos bases que descrevam o sistema multieletrônico através de códigos computacionais.

Um método muito utilizado para descrever sistemas multieletrônicos é o de pseudopotencial (PP, do inglês *Pseudopotential*) (PICKETT, 1989) que faz uma descrição simplificada dos elétrons de valência devido a grande quantidade de ondas planas, em consequência das oscilações, nas regiões de caroço. Nesse método são utilizados pseudopotenciais com funções de onda mais suaves e sendo necessária uma quantidade menor de ondas planas para a descrição eletrônica (COUTINHO, 2013). Também, podemos citar o método de ondas aumentadas (AW, do inglês *Augmented Wave*) difundido em 1937 por Slater (SLATER, 1937) e alterado por Korringa (KORRINGA, 1947) e Kohn e Rostocker (KOHN; ROSTOCKER, 1954). É levado em consideração o comportamento diferente das funções de onda em regiões do espaço distintas e faz-se uma separação do sistema em duas regiões com a abordagem de todos os elétrons, onde uma pertence a região atômica próxima (centrada) nos núcleos e a outra à região intersticial. Na região atômica a função de onda oscila rapidamente devido ao forte potencial de atração do núcleo e, na região intersticial, onde acontecem as ligações, a função de onda é suave. Assim, um dos principais problemas dos métodos de estrutura eletrônica é conseguir descrever a região de ligação e de forma paralela as demasiadas oscilações em torno do núcleo. No método AW o tratamento da função de onda é dividido em funções parciais para a região dentro das esferas centradas nos átomos e funções envelope que são expandidas em ondas planas na região externa, de maneira que ambos os tipos de funções sejam combinados nas regiões de fronteira.

Para esse trabalho utilizaremos o método do projetor de ondas aumentadas (PAW, do inglês *Projector Augmented Wave*) (BLÖCHL, 1994) para resolver as equações de KS para sistemas periódicos. O método PAW permite expandir os orbitais de KS em um conjunto base que combina muitas das ideias de PP e AW (BLÖCHL; K.; FÖRST, 2005), de maneira a fornecer informações do correto comportamento das funções de onda dos elétrons de valência, onde o potencial é determinado pela densidade eletrônica (BLÖCHL, 1994). Dessa forma, é importante destacar que nos sistemas cristalinos há a natureza infinita do sistema, apresentando uma densidade de 10^{23} átomos/cm³. Assim, um grupo espacial é infinito com quantidades de átomos e estados eletrônicos com essa assinatura. Para fazer o tratamento de sistemas como esse é necessário minimizar o problema considerando o cristal com característica finita e, possuindo periodicidade, aplicam-se condições periódicas de contorno.

A rede cristalina é definida como sendo uma repetição periódica de pontos no espaço, onde os átomos dos sistemas periódicos estão distribuídos de forma regular. Esse arranjo estrutural dos sólidos cristalinos é convenientemente especificado pela rede de Bravais. Em cada um desses pontos da rede pode-se associar um conjunto de vários átomos que são definidos como base (VIANNA; FAZZIO; CANUTO, 2018). Assim, para esses

pontos vai haver um conjunto mínimo de átomos, denominado de célula unitária, que se repete periodicamente no espaço. O cristal é então constituído por transformações de simetria da rede que preenche todo o espaço. Portanto, devido a simetria de translação da rede de Bravais, o potencial para esses sistemas tem propriedade periódica, como:

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}), \quad (2.80)$$

que segue a periodicidade da rede, onde $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ é o vetor translação da rede, \vec{a}_i os vetores da célula unitária e n_i são números inteiros ($i = 1, 2, 3$).

A simetria translacional impõe que condições periódicas de contorno sejam adotadas para tornar o sistema cristalino finito através da célula unitária. O teorema de Bloch possibilita transformar a busca por infinitas funções de onda em um número praticável de funções, ou seja, é uma condição de contorno para um potencial periódico. O teorema de Bloch mostra que os autoestados ψ_i do Hamiltoniano de um elétron, com potencial expresso por (2.80), podem ser escolhidos como um produto de onda plana com uma função de periodicidade da rede cristalina (ASHCROFT; MERMIN, 1976), isto é,

$$\psi_i(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_i(\vec{r}), \quad (2.81)$$

onde $u_i(\vec{r})$ é a função com periodicidade da rede cristalina e \vec{k} o vetor de onda do espaço recíproco na primeira zona de Brillouin.

Na expansão dos orbitais de KS para sistemas periódicos podem ser utilizadas funções de base de ondas planas, para simplificar o problema, em termos de funções de Bloch. As funções periódicas de Bloch são expandidas como:

$$u_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_i(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (2.82)$$

onde Ω é o volume da célula unitária, \vec{G} é o vetor de translação da rede recíproca e C_i representa os coeficientes da série. Assim, os orbitais de KS são expandidos em uma base de ondas planas na forma:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_i(\vec{k} + \vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (2.83)$$

com o conjunto de coeficientes C_i a serem determinados e que passam a ser o problema para minimizar a energia total do sistema. Portanto, as ondas planas formam um conjunto completo de funções e aparecem espontaneamente como conjunto base com a aplicação do teorema de Bloch. O benefício na utilização de ondas planas está relacionado a formação de bases completas que são independentes das posições atômicas, em contraste com as funções de base localizadas. No entanto, na descrição dos elétrons mais internos dos átomos (próximo aos núcleos), com funções de ondas com grandes oscilações por serem bem localizadas, é necessário um alto valor da energia de corte e pequenos comprimentos de onda.

Como mencionado anteriormente, a função de onda real (ou *all-electron* - AE) $|\psi\rangle$ apresenta comportamentos distintos entre as regiões atômica e intersticial. No método PAW utiliza-se uma função de onda auxiliar (pseudofunção) $|\tilde{\psi}\rangle$ que é combinada de forma exata na região intersticial e atua de forma suave na região atômica. Então, para corrigir as imprecisões da função de onda auxiliar na região atômica calcula-se a expansão de um centro $|\tilde{\psi}^1\rangle$ para cada átomo. A partir de $|\tilde{\psi}^1\rangle$ é possível obter uma expansão de um centro da função de onda real $|\psi^1\rangle$. E, dessa forma, para a função de onda real é adicionada à função auxiliar a diferença da expansão de um centro das funções real e auxiliar:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + (|\psi^1\rangle - |\tilde{\psi}^1\rangle), \quad (2.84)$$

sendo aplicado para cada átomo em cada orbital e para a densidade eletrônica.

O ponto fundamental do método PAW é uma transformação usando funções de onda auxiliares que mapeiam as verdadeiras funções de onda, com sua estrutura nodal completa, sendo numericamente vantajoso. Com esse intuito, são obtidas funções de onda auxiliares suaves e de rápida convergência quando expandidas em um conjunto base como ondas planas. E com a reconstrução da função de onda real são avaliadas as propriedades físicas.

Para as funções de onda auxiliares é levado em consideração o estado de uma partícula para cada orbital, ponto \vec{k} e componente de spin. Assim, a transformação dessa função é dada por:

$$|\psi\rangle = \hat{\tau}|\tilde{\psi}\rangle, \quad (2.85)$$

onde $\hat{\tau}$ é o operador de transformação. Neste método o princípio variacional estabelece-se em relação às funções de onda auxiliares que, por sua vez, são obtidas pela resolução da equação de KS para funções de onda AE com posterior transformação. E, também, podem ser obtidas pela resolução da equação de KS transformada, onde podemos expressar:

$$\hat{H}|\psi\rangle = |\psi\rangle\varepsilon \Rightarrow \hat{\tau}^\dagger \hat{H} \hat{\tau} |\tilde{\psi}\rangle = \hat{\tau}^\dagger \hat{\tau} |\tilde{\psi}\rangle \varepsilon. \quad (2.86)$$

Esta equação é do tipo de Schrödinger com o operador Hamiltoniano $\hat{\tau}^\dagger \hat{H} \hat{\tau}$ e as funções de onda auxiliares sendo suaves. A transformação possibilita conceitualmente ir do método de PP ao AW com funções de ondas completas. E com a função de onda verdadeira é obtido o funcional de energia.

O operador de transformação é expresso como:

$$\hat{\tau} = \hat{I} + \sum_R \hat{S}_R, \quad (2.87)$$

sendo a identidade adicionada às contribuições atômicas \hat{S}_R . Esse operador altera a função de onda auxiliar em cada região atômica e resulta em uma função de onda com correta

estrutura nodal. E para cada átomo, \hat{S}_R adiciona a diferença entre a função de onda verdadeira e auxiliar, com o índice R se referindo a um sítio atômico.

As contribuições atômicas \hat{S}_R com termos locais são definidos por meio de soluções $|\phi_i\rangle$ da equação de Schrödinger para um único átomo. Assim, na região próxima ao núcleo, as funções de onda de valência podem ser expressas com um conjunto de ondas parciais com base $|\phi_i\rangle$, isto é,

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i C_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.88)$$

para $|\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{c,R}$, com \vec{R}_R especificando a posição do núcleo no sítio R . Já o índice i indica um sítio de índice R , os índices de momento angular (l,m) e um índice que diferencia as ondas parciais com mesmo número quântico de momento angular no mesmo sítio.

O conjunto de ondas parciais aborda apenas estados de valência e não são necessariamente estados ligados, podendo ser normalizado quando truncado além de um raio $r_{c,R}$. No entanto, o método PAW é aplicado de forma que os resultados finais não dependam de onde acontece o truncamento, mas para isso, é necessário que não seja próximo ao núcleo. Assim, para cada onda parcial é escolhida uma onda parcial auxiliar $|\tilde{\phi}_i\rangle$ e, a contribuição local \hat{S}_R para o operador transformação é definida por:

$$|\phi_i\rangle = (1 + \hat{S}_R)|\tilde{\phi}_i\rangle \Rightarrow \hat{S}_R|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle, \quad (2.89)$$

de modo que o operador $(1 + \hat{S}_R)$ altera a função de onda apenas localmente. E as ondas parciais e suas correspondentes auxiliares são iguais além de um raio $r_{c,R}$:

$$\phi_i(\vec{r}) = \tilde{\phi}_i(\vec{r}), \quad (2.90)$$

para $|\vec{r} - \vec{R}_R| > r_{c,R}$.

Deste modo, pode-se aplicar o operador transformação a uma função de onda auxiliar arbitrária quando for expandida localmente nas ondas parciais auxiliares, ou seja,

$$\tilde{\psi}(\vec{r}) = \sum_i C_i \tilde{\phi}_i = \sum_i \tilde{\phi}_i \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.91)$$

para $|\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{c,R}$ e $|\tilde{p}_i\rangle$ sendo as funções projetoras que possuem o caráter local da função de onda auxiliar na região atômica. Quando $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{i,j}$, a equação anterior é válida para qualquer função de onda auxiliar $|\tilde{\psi}\rangle$ que pode ser expandida localmente em ondas parciais auxiliares $|\tilde{\phi}_i\rangle$ sem a necessidade de ortogonalidade entre funções projetoras e as ondas parciais.

A contribuição local \hat{S}_R é aplicada para a função de onda auxiliar combinando as equações (2.89) e (2.91):

$$\hat{S}_R|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i \hat{S}_R|\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle = \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.92)$$

com o operador de transformação sendo expresso na forma:

$$\hat{\tau} = \hat{I} + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i|. \quad (2.93)$$

A função de onda verdadeira é então expressa como:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_R (|\psi_R^1\rangle - |\tilde{\psi}_R^1\rangle), \quad (2.94)$$

sendo:

$$|\psi_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}\rangle \quad (2.95)$$

e

$$|\tilde{\psi}_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}\rangle. \quad (2.96)$$

O que se verifica é que na região distante dos átomos a função de onda auxiliar é idêntica à função de onda verdadeira e na região próxima aos átomos é igual a expansão de um centro. Na região próxima ao átomo as ondas parciais são usadas para construir a função de onda verdadeira contendo a correta estrutura nodal. No entanto, a expansão em ondas parciais são truncadas com termos faltantes, que são contados por ondas planas dentro da região atômica, e explicam a rápida convergência. Podemos então reescrever a equação (2.94) na forma:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}\rangle, \quad (2.97)$$

onde o primeiro termo do lado direito é a função de onda auxiliar, o segundo termo indica as funções de onda parciais e o terceiro representa as funções de onda parciais auxiliares que cancela a função auxiliar na região atômica e as parciais na região externa.

A fim de descrever os estados dos elétrons de caroço é empregado uma aproximação que assume estados de átomos isolados, ou seja, utiliza-se a aproximação do caroço congelado. Os estados dos elétrons de caroço são então decompostos de maneira semelhante às funções de onda de valência,

$$|\psi^c\rangle = |\tilde{\psi}^c\rangle + |\phi^c\rangle - |\tilde{\phi}^c\rangle, \quad (2.98)$$

não sendo necessária a definição de funções projetoras para o estado de caroço, uma vez que, os coeficientes das funções parciais são sempre iguais a unidade.

A partir da função de onda verdadeira (equação 2.94), as propriedades físicas de interesse podem ser encontradas com o cálculo do valor esperado de um operador \hat{A} obtido a partir das funções de onda verdadeiras reconstruídas ou mesmo da função de onda auxiliar, como:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tau^\dagger \hat{A} \tau | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle, \quad (2.99)$$

onde f_n são as ocupações dos estados de valência e N_c o número de estados de caroço. Já o índice representa o número de bandas, pontos \vec{k} e de spin. Reescrevendo esta expressão em termos das contribuições individuais, temos:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n (\langle \tilde{\psi}_n | \hat{A} | \tilde{\psi}_n \rangle + \langle \psi_n^1 | \hat{A} | \psi_n^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_n^1 | \hat{A} | \tilde{\psi}_n^1 \rangle) + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle. \quad (2.100)$$

A densidade eletrônica pode ser expressa de forma análoga as funções de onda, através da expressão:

$$\rho(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) + \sum_R (\rho_R^1(\vec{r}) - \tilde{\rho}_R^1(\vec{r})). \quad (2.101)$$

E a energia total também é dividida em três partes, isto é,

$$E([\tilde{\psi}_n], R_R) = \tilde{E} + \sum_R (E_R^1 + \tilde{E}_R^1). \quad (2.102)$$

O termo de energia \tilde{E} da equação (2.102) corresponde às ondas planas com funções suaves que são aferidas sobre um *grid* de mesmo espaçamento no espaço real e recíproco. Este é expresso de forma semelhante na abordagem de PP,

$$\begin{aligned} \tilde{E} = \sum_n \left\langle \tilde{\psi}_n \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \tilde{\psi}_n \right\rangle + \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{[\tilde{\rho}(\vec{r}) - \tilde{Z}(\vec{r})][\tilde{\rho}(\vec{r}') + \tilde{Z}(\vec{r}')] +}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \\ + \int d^3 r \tilde{\rho}(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\tilde{\rho}]) + \int d^3 r v(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.103)$$

onde $\tilde{Z}(\vec{r})$ é uma densidade de caroço com dependência angular. E para a correta descrição da estrutura nodal das funções de onda, é necessário um *grid* radial logarítmico que se torna denso próximo ao núcleo. Assim, para os demais termos da equação (2.102):

$$\begin{aligned} E_R^1 = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \left\langle \phi_j \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle + \sum_{n \in R}^{N_c, R} \left\langle \phi_n^c \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_n^c \right\rangle + \\ + \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{[\rho^1(\vec{r}) + Z(\vec{r})][\rho^1(\vec{r}') + Z(\vec{r}')] +}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d^3 r \rho^1(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\rho^1]) \end{aligned} \quad (2.104)$$

e

$$\begin{aligned} \tilde{E}_R^1 = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \left\langle \tilde{\phi}_j \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \tilde{\phi}_i \right\rangle + \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{[\tilde{\rho}^1(\vec{r}) + \tilde{Z}(\vec{r})][\tilde{\rho}^1(\vec{r}') + \tilde{Z}(\vec{r}')] +}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \\ + \int d^3 r \tilde{\rho}^1(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\tilde{\rho}^1]) + \int d^3 r \bar{v}(\vec{r}) \tilde{\rho}^1(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.105)$$

sendo a densidade de carga do núcleo representado por $Z(\vec{r})$ e definida pela soma das funções δ sobre os sítios nucleares, $Z(\vec{r}) = -\sum_R Z_R \delta(\vec{r} - \vec{R})$, onde Z_R é o número atômico. O termo $D_{i,j}$ representa a matriz de densidade de um centro. Já os termos $v(\vec{r})$ e $\bar{v}(\vec{r})$ são potenciais inseridos nessas equações de forma que contribuam para a expansão de ondas planas completa e, minimize o erro do potencial auto-consistente, que não é suave na parte

de ondas planas. Cada um destes potenciais não altera o resultado final ao contribuir para a convergência das ondas planas.

A partir da definição do funcional de energia total, outras quantidades podem ser obtidas, como as forças que são derivadas parciais em relação às posições atômicas e, o potencial que é a derivada da energia potencial em relação à densidade. Portanto, no método PAW, as aproximações são incorporadas no funcional de energia total, como a aproximação do caroço congelado, a expansão de onda plana para função auxiliar, que pode ser controlada pela energia de corte de ondas planas, e a convergência com a expansão em ondas parciais. Assim, é importante salientar que o método PAW é mais vantajoso do que o de PP, uma vez que, erros podem ser sistematicamente controlados para não ocorrerem problemas de transferibilidade e que não depende de um sistema de referência, fazendo o uso de densidade e potencial completo.

2.5 Detalhes computacionais e sistemas estudados

A DFT é empregada em diversos códigos computacionais para o estudo de uma gama de sistemas como, por exemplo, na análise de sistemas nanométricos (MARZARI; FERRETTI; WOLVERTON, 2021; SHOLL; STECKEL, 2009). Podemos mencionar o código computacional VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*), que implementa o PAW, como sendo muito utilizado devido aos excelentes resultados (KRESSE; HAFNER, 1964; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996). Para realizar os cálculos e obter as propriedades de interesse, utilizamos o código computacional VASP através de clusters de computadores fornecidos pelo grupo de pesquisa GTCMC (Grupo Teórico-Computacional de Matéria Condensada) da Pós-Graduação em Física da UFPel, assim como, pelo Instituto de Tecnologia do KIT (*Karlsruhe Institute of Technology*) na Alemanha. Algumas informações sobre a implementação do código computacional VASP são detalhados no Apêndice A - O *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP).

A célula unitária do grafeno obtida, como em trabalhos teóricos, apresenta-se com 2 átomos de carbono e parâmetros de rede $a = b = 2,467 \text{ \AA}$. Já para a super-célula utilizamos tamanhos 4×4 células unitárias com 32 átomos ou 6×6 células unitárias com 72 átomos e mais o átomo de metal de transição em interação. Na integração da Zona de Brillouin foi utilizado uma malha de pontos \vec{k} de $4 \times 4 \times 1$. A energia de corte utilizada foi de 600 eV. E para as otimizações estruturais, as forças atômicas atingiram o seguinte critério de convergência: $0,0150 \text{ eV/\AA}$ em cada átomo e convergência de energia de 10^{-6} eV .

Nosso estudo aborda a interação de átomos metálicos com materiais bidimensionais. Os materiais bidimensionais em análise foram o grafeno *pristine*, grafeno com monovacância planar e o nitreto de boro hexagonal (h-BN). O grafeno *pristine* com 4×4 (32 átomos de carbono) e 6×6 (72 átomos de carbono) células unitárias, grafeno com monovacância

planar com 6 x 6 (71 átomos de carbono) células unitárias e h-BN 4 x 4 (16 átomos de boro e 16 de nitrogênio) e 6 x 6 (36 átomos de boro e 36 de nitrogênio). Para a interação com esses materiais bidimensionais usamos átomos de metais de transição como o Co (cobalto), Ni (níquel), Rh (ródio), Pd (paládio), Ir (irídio) e Pt (platina). Os átomos de metais de transição são adicionados no grafeno *pristine*, grafeno com monovacância planar e h-BN em diferentes sítios de adsorção *top*, *bridge* e *hollow*, ou incorporados no caso da vacância.

Os testes realizados nesse trabalho foram para a célula unitária, do grafeno, para a super-célula contendo átomos metálicos em interação com materiais bidimensionais, pontos \vec{k} , energia de corte para a base de ondas planas e os testes de convergência para a energia total e forças atômicas. Esses testes foram realizados para obtermos os parâmetros corretos para o desenvolvimento e alcance dos objetivos do trabalho.

3 RESULTADOS

3.1 Sistemas estudados

No presente trabalho, estudamos materiais bidimensionais baseados no grafeno, sendo eles: grafeno *pristine* (GP), grafeno com monovacância (GMV) e nitreto de boro hexagonal (h-BN), os quais são utilizados como substratos para a adsorção ou incorporação (ancoragem) de átomos metálicos, mais especificamente, átomos de metais de transição (MTs). A construção das configurações iniciais para os cálculos foi realizada a partir da utilização de *softwares* como Avogadro (HANWELL et al., 2012) e VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*) (MOMMA; IZUMI, 2011) juntamente com o conhecimento obtido a partir da literatura sobre os sistemas estudados (GEIM; NOVOSELOV, 2007; ATIF; INAM, 2016; BIRÓ; NEMES-INCZE; LAMBIN, 2012; PADMANABHAN; NANDA, 2016; HAFFAD et al., 2018; HWANG; CHUNG, 2014; LIU; YANG; GANZ, 2019).

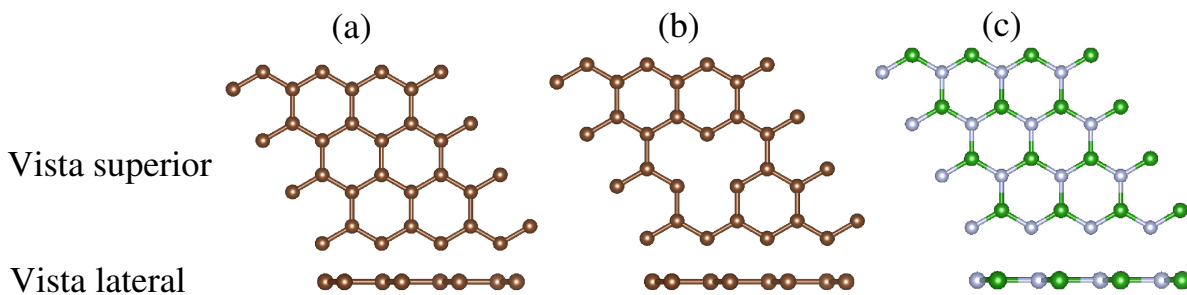
O grafeno foi construído a partir de uma estrutura planar com rede hexagonal, no plano xy , com uma distância suficiente em z para não haver interação entre as imagens periódicas. Replicando a célula unitária (a qual possui apenas 2 átomos de C) nas direções do plano, podemos obter uma super-célula para o grafeno *pristine*. No presente trabalho, utilizaremos de maneira prioritária as super-células com $4 \times 4 \times 1$ e $6 \times 6 \times 1$ células unitárias. Para a construção do grafeno com monovacância, removemos um único átomo de carbono na parte central da super-célula do grafeno *pristine*. O h-BN também é planar e possui a rede hexagonal como sendo a mais estável, conseqüentemente, suas super-células foram construídas de maneira similar à do grafeno *pristine*. Já para as configurações de interação desses materiais planares com os átomos de Co, Ni, Rh, Pd, Ir e Pt construímos modelos de adsorção e incorporação. Esses MTs foram adsorvidos em todos os sítios não equivalentes possíveis dos substratos GP, GMV e h-BN, e incorporados somente no GMV. Para facilitar a explicação dos procedimentos realizados, nos concentraremos primeiramente na interação de Co com os materiais 2D, para uma primeira caracterização estrutural e obtenção de informações relevantes sobre os cálculos, onde os resultados para os demais MTs serão mostrados na seqüência. Para completar o estudo, realizamos cálculos e testes que nos apresentaram as configurações mais estáveis, assim como uma seqüência de caracterizações físico-químicas dos sistemas estudados.

A célula unitária do grafeno é constituída por dois átomos de carbono que formam a base da rede, onde os átomos de carbono estão a uma distância de $1,42 \text{ \AA}$ e os parâmetros de rede são equivalentes a $2,46 \text{ \AA}$ (MALARD et al., 2009). Uma super-célula de grafeno, para um estudo teórico, pode ser investigada a partir de diferentes tamanhos de acordo com

o objetivo a ser alcançado e, também, dependendo do que será adsorvido, para que possua um dado tamanho capaz de manter uma distância suficiente para não haver interação entre as imagens periódicas (YAN et al., 2021). No caso das monovacâncias, as distâncias entre as vacâncias devem ser suficientes para não haver interação entre elas (PADMANABHAN; NANDA, 2016). A super-célula é obtida replicando a célula unitária, por exemplo, pode ir de 2x2x1 células unitárias com 8 C até 8x8x1 células unitárias com 128 C. Na Figura 4 (a) é ilustrada uma dessas estruturas, neste caso a do GP 4x4x1 células unitárias com 32 C.

Em geral, a superfície do GP é praticamente inerte quimicamente, interagindo com outras estruturas, como moléculas, através de adsorção física (fisissorção). Uma estratégia usada para fazer com que essa superfície se torne mais reativa é através da construção de defeitos como, por exemplo, a remoção de um único átomo de carbono formando o GMV (GUO; WANG, 2022b; TIAN et al., 2017; YAZYEV, 2010). Um ponto importante é que o consequente desemparelhamento dos elétrons gerado por essa remoção afeta o momento magnético da estrutura, passando de $0 \mu_B$ (GP) para uma faixa de 1-2 μ_B (GMV). Na vacância, a distância entre os três átomos de C envolvidos pode ser a mesma, apresentando simetria, com os comprimentos da ligação C-C iguais. Dessa forma, na Figura 4 (b) é representada a formação do grafeno 4x4x1 células unitárias com uma única vacância.

Figura 4 – (a) Grafeno *pristine*, (b) Grafeno com monovacância e (c) Nitreto de boro hexagonal (esferas marrons representam os átomos de carbono, esferas verdes representam os átomos de boro e as azuis os átomos de nitrogênio).



Fonte: próprio autor.

O h-BN é um material bidimensional composto por átomos de boro (B) e nitrogênio (N), apresentando estrutura semelhante a do grafeno (HWANG; CHUNG, 2014; LIU; YANG; GANZ, 2019; KARKI et al., 2021). Na estrutura planar do h-BN os átomos de B e N estão ligados por ligações covalentes formando uma rede hexagonal (KARKI et al., 2021). Sua célula unitária contém dois átomos, um de B e outro de N que formam a base da rede. Replicamos essa célula unitária e construímos a super-célula do h-BN como representado na figura 4 (c) com 4x4x1 células unitárias com 32 átomos, sendo 16 B e 16 N.

Os materiais bidimensionais que apresentamos até aqui são pouco reativos e muito estáveis, servindo apropriadamente como suportes. Já os MTs são muito reativos, e não

possuem estabilidade em um meio reacional, reagindo facilmente com sistemas moleculares. Assim, combinamos a baixa reatividade dos substratos bidimensionais baseados no grafeno (GP, GMV e h-BN) com a alta reatividade dos átomos (únicos) de MTs para a formação de configurações de modelo dos SACs, com promissora estabilidade e reatividade catalítica. Na Tabela 1 destacam-se algumas informações dos átomos de metais de transição que abordaremos com base na literatura (KITTEL, 1996).

Tabela 1 – Átomos de metais de transição: Série (s_{MT}), eletronegatividade (e_{MT}) e raio atômico (r_{MT}) (KITTEL, 1996).

MT	s_{MT}	e_{MT}	r_{MT} (Å)
Co	3d	1,88	1,25
Ni	3d	1,91	1,25
Rh	4d	2,28	1,35
Pd	4d	2,20	1,38
Ir	5d	2,20	1,36
Pt	5d	2,28	1,39

O conjunto de MTs escolhido se justifica por constituir uma amostragem das três séries de metais de transição da tabela periódica, com raios atômicos e eletronegatividades diferentes. Dentro da família dos metais de transição, escolhemos os grupos 9 e 10 de maneira a trabalharmos com MTs que fazem parte de um seletivo grupo altamente empregado em estudos teóricos e experimentais, com inúmeras aplicações, em decorrência da camada d não preenchida. Como mencionamos antes, muitos dos testes e primeiras análises serão apresentadas para o Co adsorvido e/ou incorporado nos materiais bidimensionais. Posteriormente, os resultados serão apresentados para o conjunto completo de todos os MTs que estudamos.

3.2 Testes de convergência

Para encontrarmos os parâmetros de convergência adequados para o advento dos cálculos computacionais, destacados na seção 2.5 de detalhes computacionais no capítulo 2, realizamos alguns testes de convergência. Nesses testes comparamos algumas propriedades com relação a variação dos parâmetros que serão mostradas a seguir. Discutiremos os testes de convergência para os casos: GP e Co/GP, já que os demais sistemas apresentam comportamento similar em relação aos parâmetros testados.

Na Tabela 2 apresenta-se o teste para a célula unitária do GP, destacando as informações estruturais como a quantidade de átomos de carbono (C_n), parâmetro de rede (a, b e c), ângulos (α , β e γ), volume (V), distância C-C (d_{C-C}) e energia de ligação (E_b). A energia de ligação é obtida através da equação:

$$E_b = [E_T^{MB} - nE_T^{\text{átomo livre}}]/n, \quad (3.1)$$

onde E_T^{MB} corresponde a energia total do material bidimensional, $E_T^{\text{átomo livre}}$ é a energia total do átomo livre (se o material bidimensional for constituído por mais de uma espécie química deve-se levar em conta todos os átomos livres envolvidos) e n é o número de átomos do material bidimensional.

Assim, verificamos que os dados mostrados na Tabela 2 são consistentes com o que é apresentado nos estudos abordando grafeno (MALARD et al., 2009; ELIAS et al., 2009; SOUSA et al., 2022).

Tabela 2 – Teste para a célula unitária do grafeno: quantidade de átomos de carbono (C_n), parâmetros de rede (a, b e c), ângulos (α , β e γ), volume (V), distância C-C (d_{C-C}) e energia de ligação (E_b). Os trabalhos de referência são: Malard et al., 2009, Elias et al., 2009 e Sousa et al., 2022.

Célula unitária do grafeno (este trabalho)							
C_n	a = b (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	γ (°)	V (Å ³)	d_{C-C} (Å)	E_b (eV)
2	2,467	16,997	90	120	89,590	1,424	-7,844
Célula unitária do grafeno (trabalhos de referência)							
C_n	a = b (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	γ (°)	V (Å ³)	d_{C-C} (Å)	E_b (eV)
2	2,461	17,000	90	120	89,167	1,420	-7,878

Realizamos também o teste para a determinação do tamanho da super-célula considerando a adsorção de Co em diferentes tamanhos de GP, com super-células: 3x3x1 células unitárias com 18 C até 8x8x1 células unitárias com 128 C. Na Tabela 3 mostramos os testes para as super-células com a variação da quantidade de átomos de C, quantidade de células unitárias, parâmetros de rede, ângulos e distância entre átomos de Co quando adsorvido no GP e suas imagens periódicas.

Tabela 3 – Teste para a super-célula usando pontos \vec{k} : 4x4x1 e energia de corte: 600 eV: quantidade de átomos de carbono (C_n), tamanho da super-célula do GP (tamanho), parâmetros de rede (a, b e c), ângulos (α , β e γ), distância entre dois átomos de Co (d_{Co-Co}).

C_n	tamanho	a = b (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	γ (°)	d_{Co-Co} (Å)
18	3x3x1	7,401	17,000	90	120	7,401
32	4x4x1	9,868	17,000	90	120	9,868
50	5x5x1	12,335	17,000	90	120	12,335
72	6x6x1	14,802	17,000	90	120	14,802
98	7x7x1	17,269	17,000	90	120	17,269
128	8x8x1	19,736	17,000	90	120	19,736

A partir dos testes realizados, buscamos estabelecer a distância entre os átomos de Co em função da variação do tamanho da super-célula do GP para que fiquem distantes o suficiente e não haja interação com os átomos de Co das imagens periódicas. O que encontramos foi que a partir do GP com 4x4x1 células unitárias a distância entre átomos

de Co é de 9,868 Å, o que representa um valor apropriado para a realização de nossos cálculos, em acordo com outros trabalhos da literatura (YAN et al., 2021; NAKADA; ISHII, 2011; WANG et al., 2020).

Mesmo que o teste para a super-célula tenha apontado que um tamanho de 4x4x1 células unitárias seria o suficiente para não haver interação do átomo metálico adsorvido e suas imagens periódicas, para o teste dos pontos \vec{k} usamos dois tamanhos, o 4x4x1 com 32 C e 5x5x1 com 50 C variando a grade de pontos \vec{k} de 1x1x1 até 7x7x1. As Tabelas 4 e 5 mostram os resultados obtidos nesse teste para o GP e Co/GP. Nesse teste, destacamos as propriedades em função da variação dos pontos \vec{k} para energia de ligação (E_b), energia de adsorção (E_{ad}) e momento magnético total (m_T).

Os elétrons são descritos por uma função de onda que inclui informações sobre a distribuição de carga e o *spin* dos elétrons. Quando um átomo tem elétrons desemparelhados, esses elétrons têm *spin* que contribui para o momento magnético total, associado a um momento angular intrínseco. Logo, o momento magnético total vai incluir a contribuição dos elétrons por meio do cálculo da densidade de *spin*, que é função da densidade da densidade eletrônica e da diferença entre as densidades para *spin-up* e *spin-down*. O momento magnético total é então calculado a partir da magnetização total através da diferença entre as densidades eletrônicas de *spin-up* e *spin-down*. No VASP obtemos essa propriedade incluindo no arquivo INCAR a *flag* LORBIT que é um parâmetro que considera os momentos magnéticos atômicos para cada orbital atômico.

A energia de adsorção é obtida através da equação:

$$E_{ad} = E_T^{MT/MB} - E_T^{MB} - E_T^{MT}, \quad (3.2)$$

onde $E_T^{MT/MB}$ representa a energia total do sistema combinado a partir da adsorção do átomo de MT sobre o material bidimensional, E_T^{MB} a energia total do material bidimensional e E_T^{MT} a energia total de um átomo de MT.

A partir desses resultados, verificamos que os valores das propriedades são muito próximos, com poucas variações independente do tamanho, 32 C ou 50 C, e que a partir da grade de pontos \vec{k} 4x4x1 as energias de ligação (ver Figura 5) e de adsorção (ver Figura 6) se mantêm constantes. Já para o momento magnético total não há variações, como mostra a Figura 7.

Outro teste de convergência realizado foi para a energia de corte da base de ondas planas (ENCUT - energia de corte). Ele foi realizado para GP 4x4x1 células unitárias sem e com Co a partir de uma energia de 250 eV até 700 eV. Na Tabela 6 são apresentados os resultados obtidos a partir desse teste para as propriedades de E_b , E_{ad} e m_T .

Tabela 4 – Teste dos pontos \vec{k} com GP e Co/GP para a super-célula 4x4x1 e energia de corte de 600 eV: energia de ligação (E_b), energia de adsorção (E_{ad}) e momento magnético total (m_T).

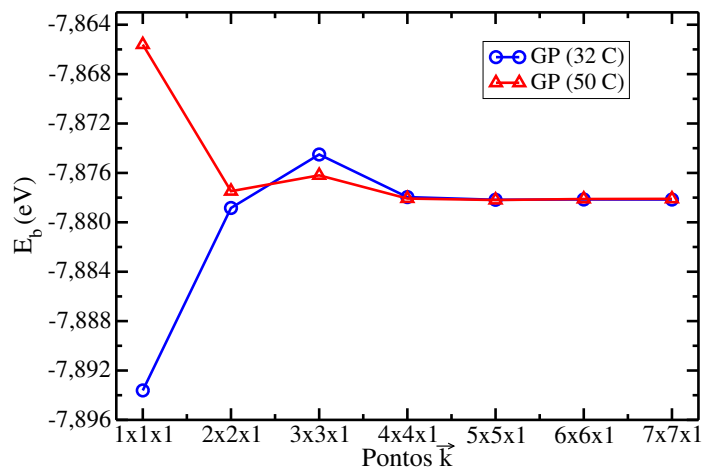
32 C		GP		Co/GP	
Pontos	\vec{k}	E_b (eV)	m_T (μ_B)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)
1x1x1		-7,894	0,000	-0,874	1,000
2x2x1		-7,879	0,000	-1,099	1,000
3x3x1		-7,875	0,444	-1,209	1,444
4x4x1		-7,878	0,000	-1,115	1,000
5x5x1		-7,878	0,000	-1,110	1,000
6x6x1		-7,878	0,000	-1,111	1,000
7x7x1		-7,878	0,000	-1,111	1,000
a=b (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	γ (°)	V (Å ³)	
9,868	17,000	90	120	1433,689	

Tabela 5 – Teste dos pontos \vec{k} com GP e Co/GP para a super-célula 5x5x1 e energia de corte de 600 eV: energia de ligação (E_b), energia de adsorção (E_{ad}) e momento magnético total (m_T).

50 C		GP		Co/GP	
Pontos	\vec{k}	E_b (eV)	m_T (μ_B)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)
1x1x1		-7,866	0,000	-1,092	1,000
2x2x1		-7,877	0,000	-1,152	1,000
3x3x1		-7,876	0,444	-1,218	1,444
4x4x1		-7,878	0,000	-1,136	1,000
5x5x1		-7,878	0,000	-1,139	1,000
6x6x1		-7,878	0,000	-1,135	0,999
7x7x1		-7,878	0,000	-1,136	1,001
a=b (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	γ (°)	V (Å ³)	
12,335	17,000	90	120	2240,138	

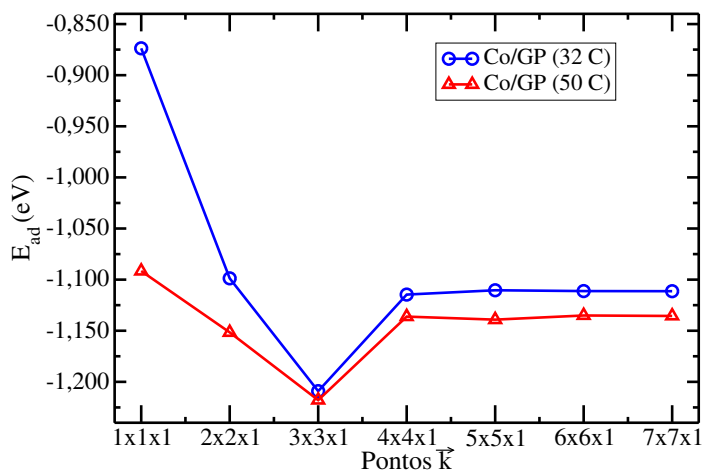
Com esse teste verificamos que o momento magnético não é alterado com a variação da energia de corte, como mostra a Figura 8. Já a energia de ligação tem pequenas variações e mantém o valor de -7,88 eV para um ENCUT a partir de 400 eV (ver Figura 9). No entanto, a energia de adsorção passa a apresentar um valor de -1,12 eV para ENCUT a partir de 600 eV (ver Figura 10), portanto, escolhemos o valor de 600 eV para a energia de corte.

Figura 5 – Energia de ligação para GP em relação a variação de pontos \vec{k} .



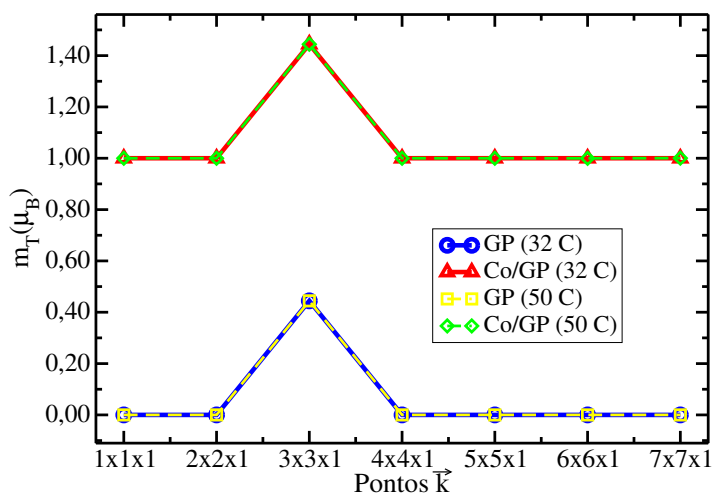
Fonte: próprio autor.

Figura 6 – Energia de adsorção para Co/GP em relação a variação de pontos \vec{k} .



Fonte: próprio autor.

Figura 7 – Momento magnético para GP e Co/GP em relação a variação de pontos \vec{k} .

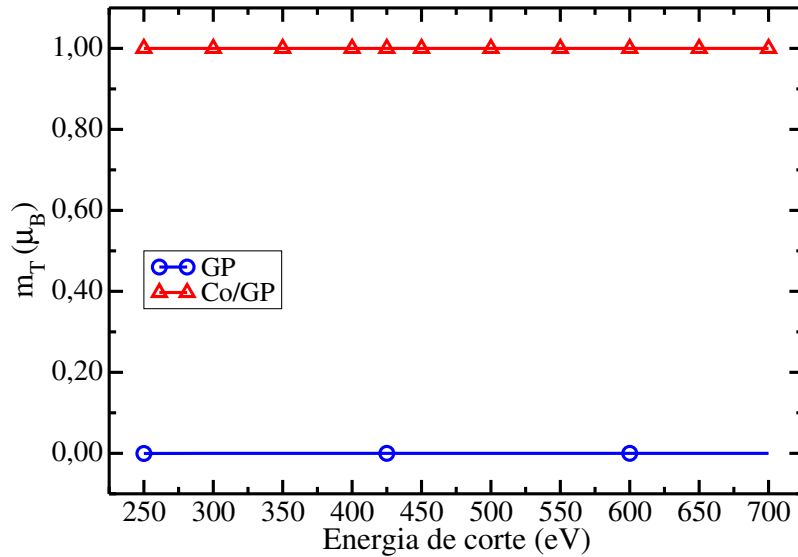


Fonte: próprio autor.

Tabela 6 – Teste da energia de corte para a base de ondas planas (ENCUT) com GP e Co/GP usando pontos \vec{k} : 4x4x1: energia de ligação (E_b), energia de adsorção (E_{ad}) e momento magnético total (m_T).

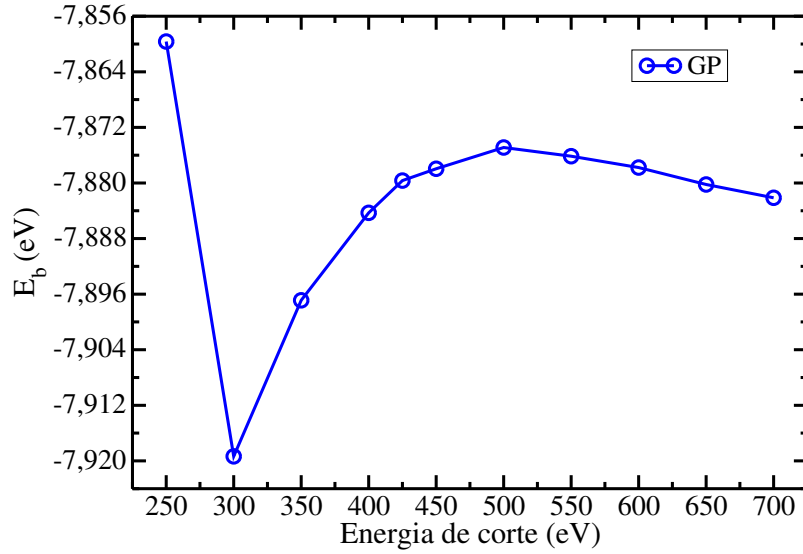
32 C		GP		Co/GP	
ENCUT (eV)	E_b (eV)	m_T (μ_B)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)	
250	-7,860	0,000	-0,788	1,000	
300	-7,919	0,000	-1,082	1,000	
350	-7,897	0,000	-1,107	1,000	
400	-7,884	0,000	-1,113	1,000	
425	-7,880	0,000	-1,115	1,000	
450	-7,878	0,000	-1,115	1,000	
500	-7,875	0,000	-1,132	1,000	
550	-7,876	0,000	-1,108	1,000	
600	-7,878	0,000	-1,120	1,000	
650	-7,880	0,000	-1,121	1,000	
700	-7,882	0,000	-1,124	1,000	
$a=b$ (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	γ (°)	V (Å ³)	
9,868	17,000	90	120	1433,689	

Figura 8 – Momento magnético para GP e Co/GP em relação a variação da energia de corte (dados da tabela 6).



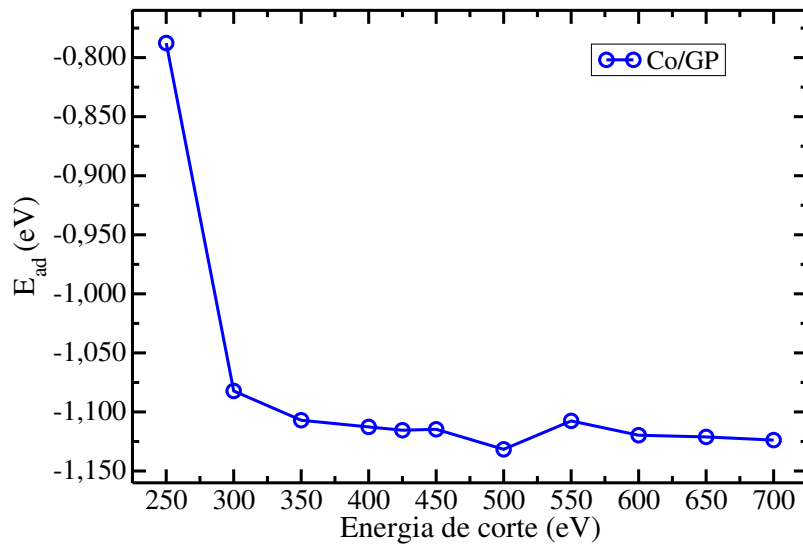
Fonte: próprio autor.

Figura 9 – Energia de ligação para GP em relação a variação da energia de corte (dados da tabela 6).



Fonte: próprio autor.

Figura 10 – Energia de adsorção para Co/GP em relação a variação da energia de corte (dados da tabela 6).



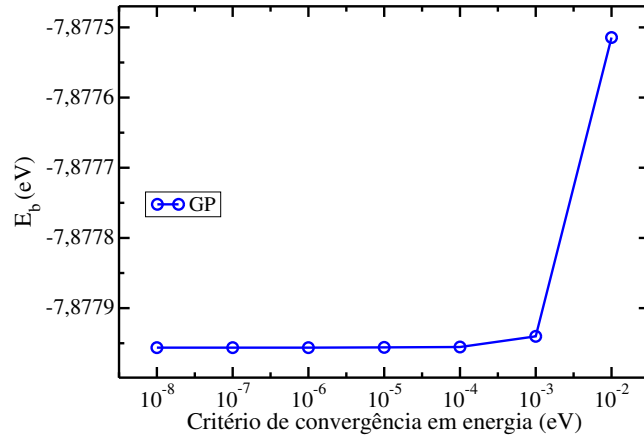
Fonte: próprio autor.

Realizamos o teste para o ciclo (*loop*) de convergência em energia atrelado à otimização eletrônica (ciclo de autoconsistência eletrônica) (EDIFF - convergência em energia). Esse teste foi realizado para um tamanho de 4x4x1 células unitárias para GP e Co/GP. Na Tabela 7 estão os resultados encontrados variando o EDIFF de 10^{-2} eV até 10^{-8} eV com as propriedades E_b , E_{ad} e m_T . Os resultados mostraram que independente dos valores adotados no EDIFF as propriedades apresentaram uma variação extremamente pequena para até 10^{-3} eV, permanecendo constantes para valores menores, como é destacado nas Figuras 11, 12 e 13.

Tabela 7 – Teste de convergência para a diferença em energia total (EDIFF) com GP e Co/GP com pontos \vec{k} : 4x4x1 e energia de corte: 600 eV: energia de ligação (E_b), energia de adsorção (E_{ad}) e momento magnético total (m_T).

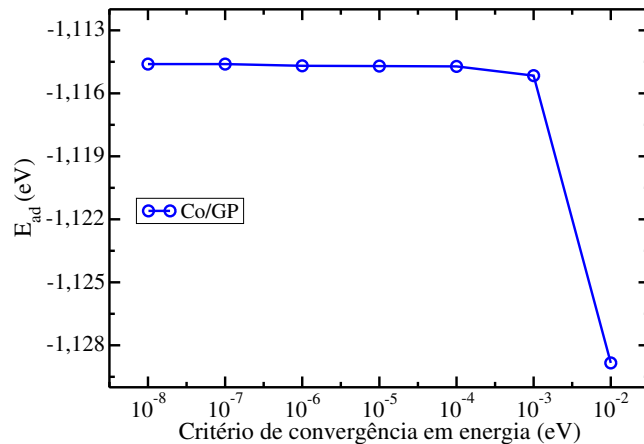
32 C	GP		Co/GP	
EDIFF (eV)	E_b (eV)	m_T (μ_B)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)
10^{-2}	-7,878	0,005	-1,129	1,000
10^{-3}	-7,878	0,002	-1,115	1,000
10^{-4}	-7,878	0,000	-1,115	1,000
10^{-5}	-7,878	0,000	-1,115	1,000
10^{-6}	-7,878	0,000	-1,115	1,000
10^{-7}	-7,878	0,000	-1,115	1,000
10^{-8}	-7,878	0,000	-1,115	1,000
a=b (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	γ (°)	V (Å³)
9,868	17,000	90	120	1433,689

Figura 11 – Energia de ligação para GP em relação a variação da convergência em energia (dados da tabela 7).



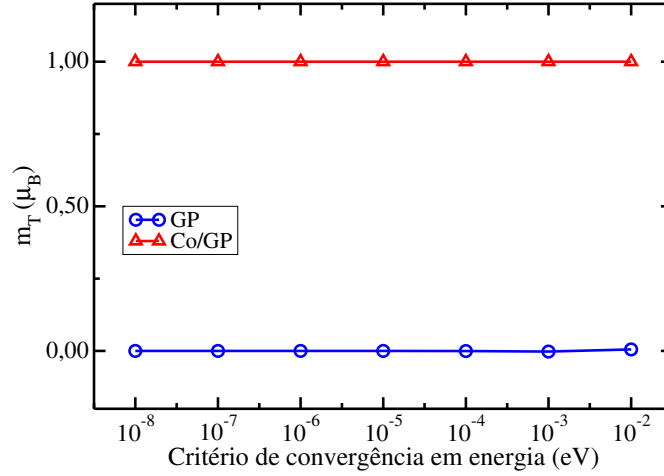
Fonte: próprio autor.

Figura 12 – Energia de adsorção para Co/GP em relação a variação da convergência em energia (dados da tabela 7).



Fonte: próprio autor.

Figura 13 – Momento magnético para GP e Co/GP em relação a variação da convergência em energia (dados da tabela 7).



Fonte: próprio autor.

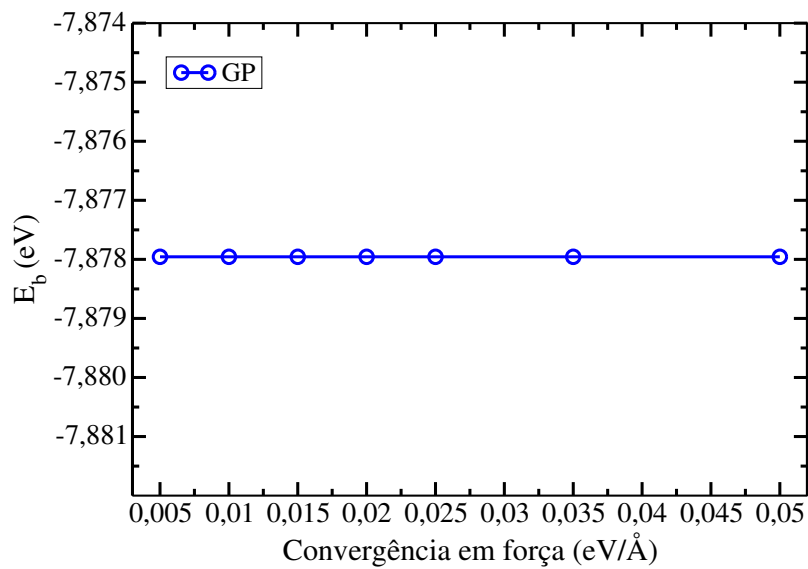
Por fim, realizamos o teste de convergência das forças atômicas (EDIFFG - convergência em força). O tamanho testado também foi 4x4x1 células unitárias para GP e Co/GP, analisando a energia de ligação, energia de adsorção e momento magnético total. Na Tabela 8 estão os resultados para este teste.

Tabela 8 – Teste de convergência das forças atômicas (EDIFFG) com GP e Co/GP com pontos \vec{k} : 4x4x1 e energia de corte: 600 eV: energia de ligação (E_b), energia de adsorção (E_{ad}) e momento magnético total (m_T).

32 C	GP		Co/GP	
EDIFFG (eV/Å)	E_b (eV)	m_T (μ_B)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)
0,050	-7,878	0,000	-1,115	1,001
0,035	-7,878	0,000	-1,115	1,001
0,025	-7,878	0,000	-1,115	1,001
0,020	-7,878	0,000	-1,115	1,001
0,015	-7,878	0,000	-1,115	1,000
0,010	-7,878	0,000	-1,115	1,000
0,005	-7,878	0,000	-1,115	1,000
a=b (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	γ (°)	V (Å³)
9,868	17,000	90	120	1433,689

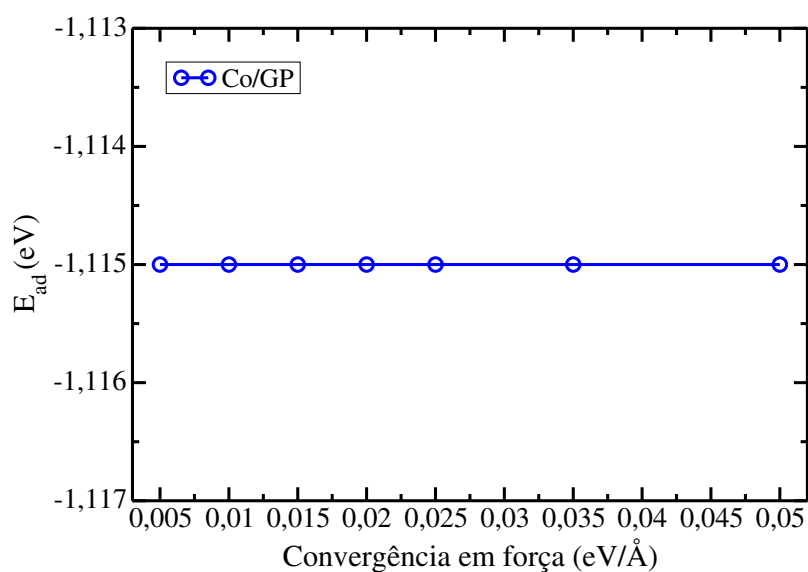
A variação do EDIFFG foi de 0,050 eV/Å até 0,005 eV/Å, sendo que as propriedades não apresentaram significativas alterações, onde a energia de ligação, como mostra a Figura 14, ficou em torno de -7,878 eV, a energia de adsorção -1,115 eV (ver Figura 15) e o momento magnético total 0 μ_B para GP e 1 μ_B para Co/GP (ver Figura 16).

Figura 14 – Energia de ligação para GP em relação a variação da convergência em força (dados da tabela 8).



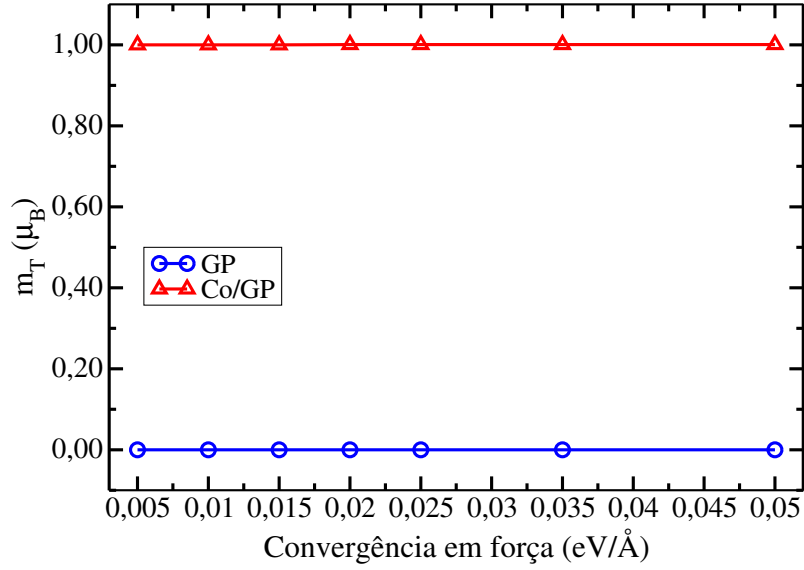
Fonte: próprio autor.

Figura 15 – Energia de adsorção para Co/GP em relação a variação da convergência em força (dados da tabela 8).



Fonte: próprio autor.

Figura 16 – Momento magnético total para GP e Co/GP em relação a variação da convergência em força (dados da tabela 8).



Fonte: próprio autor.

A partir dos testes de convergência, adotamos inicialmente uma super-célula 4x4x1 (que posteriormente foi aumentada para 6x6x1), pontos \vec{k} : 4x4x1, 600 eV para a energia de corte para base de ondas planas (ENCUT), parâmetro de convergência 10^{-6} eV para energia total (EDIFF) e 0,0150 eV/Å para forças sobre cada átomo (EDIFFG).

3.3 Substratos e MTs

A análise dos materiais isolados, ou seja, dos adsorventes (GP, GMV e h-BN) e adsorbatos (MT = Co, Ni, Rh, Pd, Ir e Pt), foi realizada através da comparação de suas propriedades com os resultados reportados na literatura. No entanto, antes disso, como teste relacionado ao processo de otimização geométrica do sistema, realizamos a verificação do correto emprego do ISIF (KRESSE; MARSMAN; FURTHMÜLLER, 2018). O ISIF é uma *flag* usada no arquivo INCAR do VASP que controla quais os principais graus de liberdade que são permitidos variarem durante a relaxação estrutural, incluindo também o tensor de *stress*. Para o ISIF=0 não é calculado o tensor de *stress*, já para o ISIF=3 sim, com possíveis alterações no volume e formato da célula unitária. Na Tabela 9 apresentamos um conjunto de resultados usando ISIF=0 e ISIF=3 para um tamanho de 4x4x1 células unitárias para GP, GMV e h-BN. Assim, apresentamos a energia de ligação, energia de formação da vacância (E_{vac}), momento magnético total, comprimento médio de ligação (d_{av} , do inglês *Average Bond Length*) e número de coordenação efetivo (ECN , do inglês *Effective Coordination Number*) em relação a essa variação.

A energia de formação da vacância é expressa como:

$$E_{vac} = E_T^{GMV} - (n-1)n^{-1}E_T^{GP}, \quad (3.3)$$

onde E_T^{GMV} é a energia total do GMV, E_T^{GP} é a energia total do GP e n é o número de átomos de C no GP.

O ECN e d_{av} são empregados para analisarmos a parte estrutural dos sistemas (HOPPE, 1970; HOPPE, 1979). O conceito de ECN considera que um átomo i do sistema é cercado por átomos a diferentes distâncias. Assim, a partir de uma função peso, é atribuído um peso diferente para cada comprimento de ligação. Dessa forma, os átomos que estão mais próximos contribuem com um peso maior, enquanto os mais distantes apresentam menor contribuição. Para obter os valores de ECN_i usa-se:

$$ECN_i = \sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right], \quad (3.4)$$

onde d_{ij} é a distância entre os átomos i e j , e d_{av}^i é expresso como:

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}, \quad (3.5)$$

sendo d_{av}^i obtido de maneira auto-consistente, partindo do menor comprimento de ligação entre o átomo i e os átomos j . As médias do ECN e d_{av} podem ser obtidas através das equações:

$$ECN = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N ECN_i \quad (3.6)$$

e

$$d_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{av}^i, \quad (3.7)$$

em que N é o número total de átomos do sistema.

Verificamos que as propriedades estruturais e energéticas apresentam pouca (ou nenhuma) variação em relação ao uso de ISIF=0 ou ISIF=3. Para o GP encontramos que as propriedades estruturais e energéticas estão de acordo com Elias et al. (ELIAS et al., 2009) e Sousa et al. (SOUSA et al., 2022) e para o h-BN estão de acordo com Ooi et al. (OOI et al., 2006) e Wang et al. (WANG; MA; SUN, 2017). Se compararmos o GP com o h-BN confirmamos suas semelhanças estruturais, com um mesmo ECN e um comprimento de ligação 0,027 Å menor para o GP. Os dois materiais não possuem momento magnético total, já a magnitude da energia de ligação é 0,833 eV maior para GP. Para o GMV verificamos que a magnitude da energia de ligação diminui cerca de 0,258 eV em comparação com o GP, e sua reatividade aumenta passando a apresentar momento magnético total diferente de zero. Os resultados obtidos para a energia de formação da monovacância e para o momento

magnético total chamam a atenção por variarem significativamente do que é apontado na literatura, o que nos levou a mais alguns testes e investigações. Assim, buscamos novos trabalhos e uma nova construção para GMV que será discutida na próxima seção.

Tabela 9 – Propriedades do GP, GMV e h-BN (4x4x1 células unitárias): energia de ligação (E_b), energia de formação da vacância (E_{vac}), momento magnético total (m_T), comprimento médio de ligação (d_{av}) e número de coordenação efetivo (ECN). Entre parênteses estão os valores dos trabalhos de referência (SOUSA et al., 2022)¹, (ELIAS et al., 2009)², (DHARMA-WARDANA; ZGIERSKI, 2008)³, (OOI et al., 2006)⁴ e (WANG; MA; SUN, 2017)⁵.

ISIF 0	GP	GMV	h-BN
E_b (eV)	-7,878 (-7,878) ¹	-7,620 (-7,769) ¹	-7,045 (-7,019) ⁴
E_{vac} (eV)	-	7,988 (7,707) ¹	-
m_T (μ_B)	0,000 (0,000) ¹	0,750 (1,500) ¹	0,000 (0,000) ⁵
d_{av} (Å)	1,424 (1,420) ²	1,421 (1,410) ³	1,451 (1,450) ⁵
ECN	3,000	2,896	3,000
ISIF 3	GP	GMV	h-BN
E_b (eV)	-7,880 (-7,878) ¹	-7,622 (-7,769) ¹	-7,045 (-7,019) ⁴
E_{vac} (eV)	-	8,001 (7,707) ¹	-
m_T (μ_B)	0,000 (0,000) ¹	0,750 (1,500) ¹	0,000 (0,000) ⁵
d_{av} (Å)	1,424 (1,420) ²	1,417 (1,410) ³	1,450 (1,450) ⁵
ECN	3,000	2,897	3,000

Para os MTs, observamos basicamente os mesmos valores de raio atômico apontados pela referência (KITTEL, 1996), sem significativas alterações, como mostra a Tabela 10.

Tabela 10 – Átomos de metais de transição: Série (S_{MT}) raio atômico (r_{MT}) e diferença percentual entre os raios (DR) obtidos neste trabalho e os reportados na literatura (KITTEL, 1996).

MT	S_{MT}	r_{MT} (Å)	DR (%)
Co	3d	1,25	0
Ni	3d	1,25	0
Rh	4d	1,34	0,741
Pd	4d	1,37	0,741
Ir	5d	1,36	0
Pt	5d	1,39	0

3.4 Vacância simétrica *versus* não simétrica

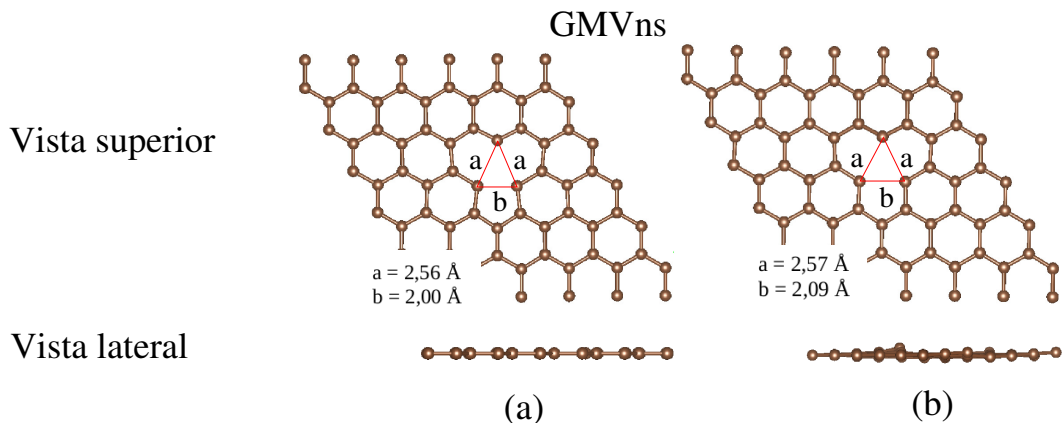
O estudo inicial sobre o GMV mostrou que a estrutura obtida pela remoção de um átomo de C do GP altera o momento magnético total devido ao surgimento de três ligações pendentes. A remoção de um átomo qualquer de C e posterior otimização estrutural sem vínculos leva a formação de uma vacância simétrica, ou seja, há uma mesma distância

entre os pares de C que formam a vacância, dando origem a um triângulo equilátero, como mostramos na Figura 4. Os resultados para a E_{vac} e m_T não concordaram satisfatoriamente com a literatura como apontado por Padmanabhan e Nanda (PADMANABHAN; NANDA, 2016) e Sousa et al. (SOUSA et al., 2022).

Encontramos alguns trabalhos (YAZYEV; HELM, 2007; PADMANABHAN; NANDA, 2016; NANDA et al., 2012) que nos auxiliaram na construção da correta estrutura inicial do GMV e consequente obtenção dos valores corretos das propriedades. Nesses trabalhos são mostrados duas formas para o grafeno com monovacância não simétrica (GMVns), um com uma estrutura de rede planar (GMVnsp) que apresenta momento magnético entre 1 e 2 μ_B e outro não planar (GMVnso) que é não magnético (YAZYEV; HELM, 2007; PADMANABHAN; NANDA, 2016; NANDA et al., 2012). Acontece que nessas duas configurações realiza-se uma quebra de simetria durante a otimização geométrica da estrutura que leva, primeiramente, à configuração não-planar, como uma estrutura de equilíbrio metaestável, e, posteriormente, para a estrutura planar com monovacância não simétrica, já que induz uma distorção que aproxima dois átomos que formam a vacância enquanto o terceiro distancia-se. Dessa forma, a estrutura formada em torno da vacância tem a forma de um triângulo isósceles (PADMANABHAN; NANDA, 2016; NANDA et al., 2012).

Para analisarmos novamente o GMV nos baseamos nessas informações e construímos as configurações conforme mostrado na Figura 17. No GMVnsp a letra "b" indica a menor distância entre os dois átomos da vacância medindo 2,00 Å, enquanto que para GMVnso ela vale 2,09 Å. Já a letra "a" indica a distância do terceiro átomo em relação aos dois mais próximos sendo 2,56 Å para GMVnsp e 2,57 Å para GMVnso. E para GMVnso esse terceiro átomo fica acima do plano em 0,52 Å.

Figura 17 – Grafeno com monovacância não simétrica (GMVns): (a) configuração planar (GMVnsp) e (b) configuração não planar (GMVnso).



Fonte: próprio autor.

Realizamos os cálculos das propriedades para as configurações planar e não planar

do GMVns com 4x4x1 e 5x5x1 células unitárias. A Tabela 11 mostra os resultados obtidos para E_b , E_{vac} e m_T .

Tabela 11 – Propriedades do GMV simétrico (GMVs) e não simétrico (GMVnsp e GMVnso) para os tamanhos 4x4x1 e 5x5x1 células unitárias: energia de ligação (E_b), energia de formação da vacância (E_{vac}) e momento magnético total (m_T). Entre parênteses estão os valores dos trabalhos de referência (SOUSA et al., 2022)¹ e (PADMANABHAN; NANDA, 2016)².

Sistema	E_b (eV)	E_{vac} (eV)	m_T (μ_B)
GMVs 4x4x1	-7,620 (-7,769) ¹	7,988 (7,707) ¹	0,750 (1,500) ²
GMVnsp 4x4x1	-7,625 (-7,769) ¹	7,835 (7,707) ¹	1,500 (1,500) ²
GMVnso 4x4x1	-7,623 (-7,769) ¹	7,886 (7,707) ¹	0,000 (0,000) ²
GMVnsp 5x5x1	-7,719 (-7,769) ¹	7,765 (7,707) ¹	1,750 (1,500) ²
GMVnso 5x5x1	-7,718 (-7,769) ¹	7,844 (7,707) ¹	0,000 (0,000) ²

Agora, considerando GMVns, os resultados para a energia de ligação e formação da vacância ficaram próximos aos apresentados na literatura e o momento magnético total ficou dentro do intervalo correto como apresentados por Padmanabhan et al. (PADMANABHAN; NANDA, 2016) e Sousa et al. (SOUSA et al., 2022) independente do tamanho da supercélula. Como a configuração GMVnsp é a configuração mais estável, e não trata-se de uma configuração metaestável como a não-planar a partir de agora empregaremos apenas a estrutura planar. O GMVnsp é mais estável que GMVnso devido a sua geometria plana simétrica, que minimiza a tensão na rede cristalina. Um outro ponto que contribui para a estabilidade é a formação de ligações mais fortes entre os átomos adjacentes a vacância, como destacamos com os valores da energia de ligação.

Para uma análise mais abrangente, repetimos os testes das propriedades para o GMVns com 6x6x1 e 7x7x1 células unitárias, os quais são apresentados na Tabela 12. Vale ressaltar que nesses cálculos usamos uma grade de pontos \vec{k} : 3x3x1, uma vez que, a quantidade de átomos aumenta consideravelmente para 72 C e 98 C, respectivamente, e consequentemente o custo computacional também se torna alto.

Tabela 12 – Propriedades do GMVns: energia de ligação (E_b), energia de formação da vacância (E_{vac}) e momento magnético total (m_T). Entre parênteses estão os valores dos trabalhos de referência (SOUSA et al., 2022)¹ e (PADMANABHAN; NANDA, 2016)².

Sistema	E_b (eV)	E_{vac} (eV)	m_T (μ_B)
GMVns 4x4x1	-7,625 (-7,769) ¹	7,835 (7,707) ¹	1,500 (1,500) ²
GMVns 5x5x1	-7,719 (-7,769) ¹	7,765 (7,707) ¹	1,750 (1,500) ²
GMVns 6x6x1	-7,769 (-7,769) ¹	7,734 (7,707) ¹	1,556 (1,500) ²
GMVns 7x7x1	-7,799 (-7,769) ¹	7,673 (7,707) ¹	1,556 (1,500) ²

Os resultados encontrados para as propriedades consideradas na Tabela 12 seguem a mesma tendência independente da variação do tamanho do sistema. Verificamos que a magnitude da E_b tem uma maior diferença em relação aos valores obtidos por Sousa et al. (SOUSA et al., 2022) para o sistema GMVns 7x7x1, onde obtemos uma energia 0,221 eV maior. No entanto, o sistema GMVns 6x6x1, quando comparado, ficou exatamente com o mesmo valor para E_b . Para a E_{vac} todos os sistemas ficaram bem próximos das tendências obtidas no trabalho de Padmanabhan e Nanda (PADMANABHAN; NANDA, 2016), sendo o sistema GMVns 6x6x1 o possuidor da menor diferença. Já o momento magnético total obtido para todos os sistema está dentro do intervalo relatado por Yazyev et al. (YAZYEV; HELM, 2007) e Padmanabha e Nanda (PADMANABHAN; NANDA, 2016). Portanto, o GMVns 6x6x1 se destaca com excelentes resultados para essas propriedades, e por apresentar uma distância entre a vacância e suas imagens periódicas de 14,802 Å, suficiente para não haver interação entre vacâncias e entre átomos de Co quando adsorvidos ou incorporados na rede.

3.5 Adsorção de Co sobre os substratos

Os aprofundamentos no entendimento da adsorção de átomos de MTs sobre substratos baseados no grafeno é muito importante no contexto da catálise heterogênea, porque esse tipo de interação é fundamental para que não haja difusão ou aglomeração de metais formando nanopartículas. Nessa seção, focaremos nos cálculos de Co adsorvido sobre os materiais 2D e na sequência ampliaremos para os demais MTs estudados nesse trabalho. Iniciamos com a adsorção de Co sobre GP de tamanho 4x4x1, onde o Co é adsorvido das três maneiras não equivalentes possíveis, sendo a primeira em sítio *top* onde o Co é posto espacialmente acima de um átomo de carbono, a segunda é em sítio *bridge* onde o Co fica sobre uma ligação C-C e, a terceira é em sítio *hollow* onde o Co se localiza acima do centro hexagonal da rede. Na Figura 18 mostra-se as configurações antes e depois dos cálculos de otimização e os resultados obtidos para as propriedades são apresentados na Tabela 13.

A energia relativa total é obtida como:

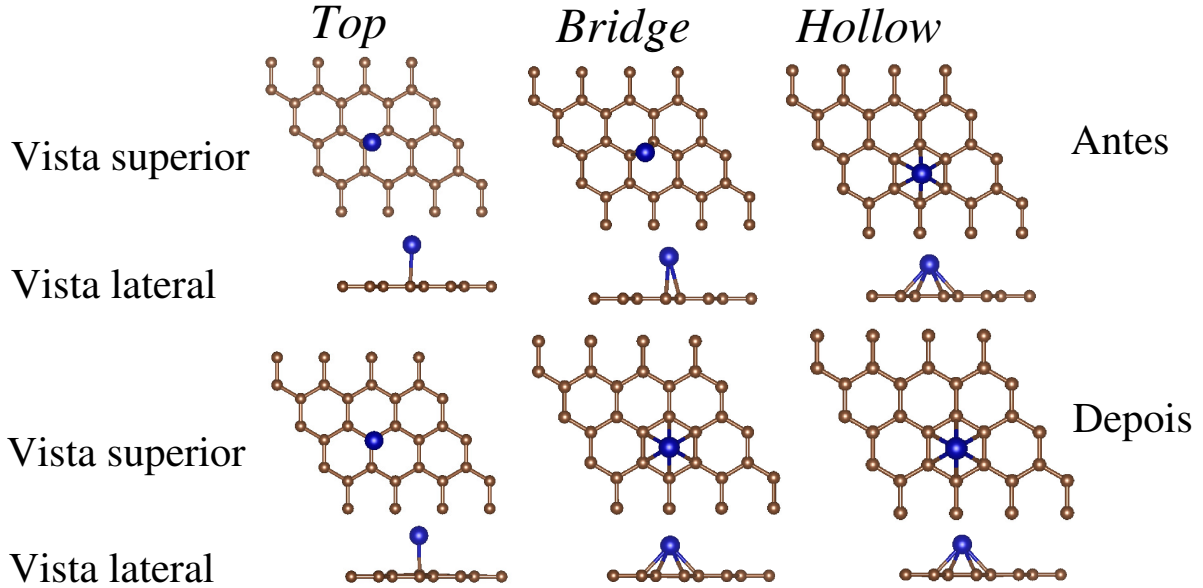
$$\Delta E_T = E_T^A - E_T^B, \quad (3.8)$$

onde E_T^A é a energia total de uma configuração qualquer A e E_T^B é a energia total da configuração mais estável B, dentro de uma mesmo conjunto de sistemas.

Posteriormente, realizamos a adsorção de Co sobre h-BN (4x4x1 células unitárias), constituindo Co/h-BN. Assim como no GP, o Co foi adsorvido em sítio *top*, onde Co foi colocado acima do átomo de boro, assim como acima do átomo de nitrogênio; em sítio *bridge*, onde o Co fica sobre uma ligação B-N; e em sítio *hollow*, onde Co é localizado acima do centro hexagonal da rede do h-BN. Na Figura 19 mostram-se essas configurações

antes e depois dos cálculos e os resultados obtidos para as propriedades são apresentados na Tabela 13.

Figura 18 – Adsorção de Co nos sítios *top*, *bridge* e *hollow* do GP 4x4x1 antes e depois das otimizações estruturais.



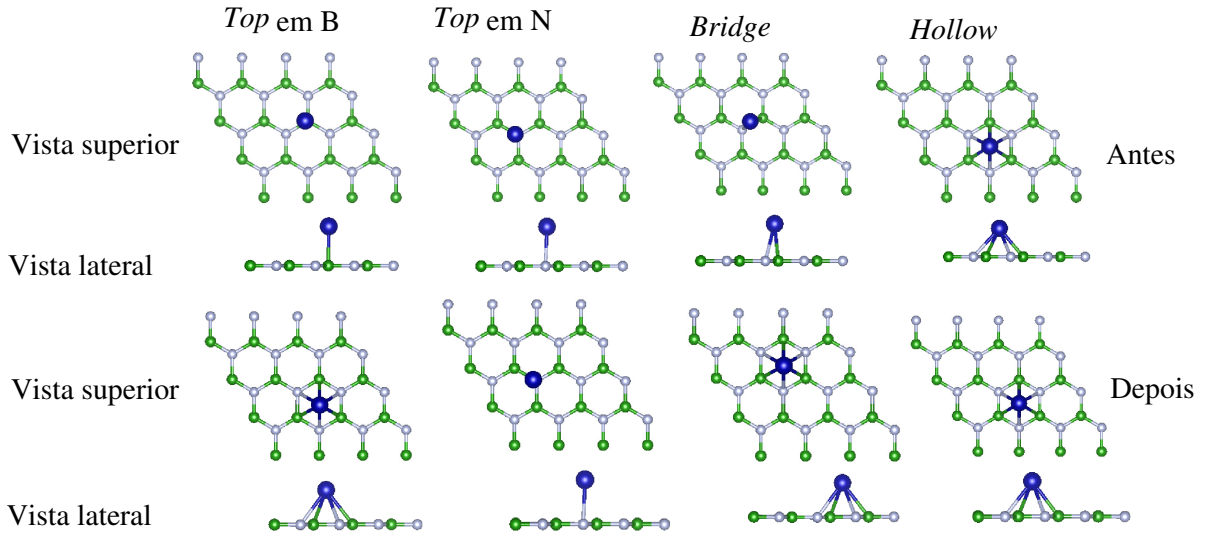
Fonte: próprio autor.

Tabela 13 – Propriedades da adsorção de Co em GP e h-BN (4x4x1): energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT em relação ao suporte (d_{MT}).

Sistema	Sítio	ΔE_T (eV)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)	d_{MT} (Å)
Co/GP	<i>Top</i>	0,505	-0,615	2,750	2,021
	<i>Bridge</i> \rightarrow <i>Hollow</i>	0	-1,119	1,000	2,093
	<i>Hollow</i>	0,006	-1,114	1,000	2,097
Co/h-BN	<i>Top B</i> \rightarrow <i>Hollow</i>	0	-0,635	3,000	2,414
	<i>Top N</i>	0,059	-0,576	3,000	2,369
	<i>Bridge</i>	0,001	-0,635	3,000	2,268
	<i>Hollow</i>	0,002	-0,634	3,000	2,413

De acordo com a Tabela 13, para a adsorção de Co em GP 4x4x1, verificamos que na parte estrutural as distâncias entre o Co e C são próximas entre os sítios de adsorção. Quanto aos sítios de adsorção, houve mudança no *bridge*, onde a preferência do Co foi alterada para o sítio *hollow*, conforme mostrado na parte inferior da Figura 18. Dessa forma, verificamos que o sistema que se apresenta mais estável é aquele com o Co adsorvido sobre o sítio *hollow* e, conseqüentemente, aquele que apresenta a maior magnitude da energia de adsorção. No momento magnético total houve uma grande variação para o sítio *top* em relação aos demais, e o sistema adsorvido apresentou momento magnético não-nulo, devido à adsorção do átomo de Co.

Figura 19 – Adsorção de Co nos sítios *top*, *bridge* e *hollow* do h-BN 4x4x1 antes e depois das otimizações estruturais.



Fonte: próprio autor.

Nos casos da adsorção de Co sobre h-BN, encontramos que a distância entre Co e os átomos do h-BN não se alteram significativamente devido as mudanças de sítios e que proporcionam uma adsorção de Co em h-BN estável. A única mudança de sítio de adsorção aconteceu quando propusemos a configuração inicial do Co no sítio *top* sobre o boro, a qual mudou para o sítio preferencial *hollow*, como mostrado na Figura 19. A energia relativa total aponta que o sistema mais estável acontece para Co adsorvido no sítio *hollow* do h-BN, em concordância com a maior magnitude da energia de adsorção. O momento magnético devido a interação e independente do sítio de adsorção foi de $3 \mu_B$. Se compararmos os resultados apresentados para GP e h-BN, verificamos que para ambos o sítio preferencial de adsorção foi o *hollow* e que a adsorção é mais acentuada para o GP.

Para o estudo da adsorção de Co sobre GMV, inicialmente tivemos que aprofundar os estudos adequando e melhorando nosso modelo inicial, com o substrato de acordo com a literatura (YAZYEV; HELM, 2007; PADMANABHAN; NANDA, 2016; NANDA et al., 2012), de maneira a termos as configurações de suporte mais estáveis, ou seja, GMV \rightarrow GMVns. Novamente, com o intento de aumentar a precisão e a confiabilidade nos cálculos realizados, verificamos a necessidade de aumentar o tamanho do substrato para 6x6x1 células unitárias, uma vez que, a geração da vacância no GP o deixa mais reativo e, ainda mais, com a adsorção de um átomo de MT. Assim, um tamanho maior de substrato ajuda a manter as vacâncias isoladas e também leva aos melhores resultados, como foi mostrado na Tabela 12. Então, para esse primeiro momento com a adsorção do Co em grafeno com monovacância usamos o GMVns 6x6x1 e pontos \vec{k} : 3x3x1.

De maneira a mantermos o GP como sistema de referência em relação aos cálculos para GMV, realizamos as otimizações para o modelo de GP com 6x6x1 células unitárias.

Para tal sistema, verificamos que a energia de ligação é -7,877 eV, o que é muito próximo do valor apresentado em trabalhos como de Sousa et al. (SOUSA et al., 2022). Na adsorção de Co em GP 6x6x1, consideramos também os três sítios de adsorção: *top*, *bridge* e *hollow* e os resultados das propriedades são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Propriedades da adsorção de Co em GP e GMVns (6x6x1): energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).

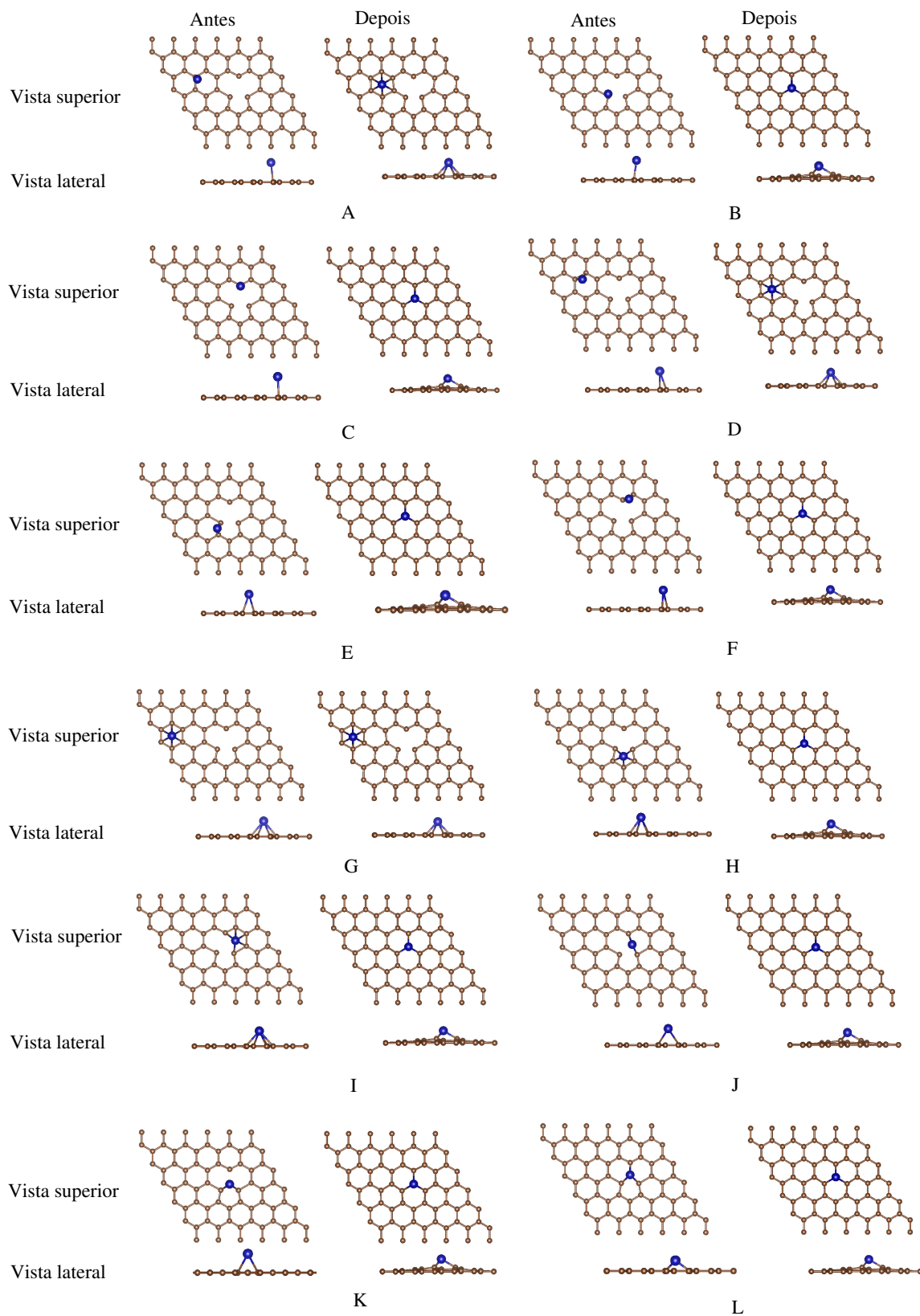
Sistema	Sítio	ΔE_T (eV)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)	d_{MT} (Å)
Co/GP	<i>Top</i>	0,4688	-0,703	2,556	1,988
	<i>Bridge</i> \rightarrow <i>Hollow</i>	0,001	-1,171	1,444	2,107
	<i>Hollow</i>	0	-1,172	1,444	2,107
Co/GMV	<i>Top</i> FMV \rightarrow <i>Hollow</i>	5,939	-1,655	2,779	2,118
	<i>Top</i> MV1 \rightarrow incorp.	0,005	-7,589	0,778	1,764
	<i>Top</i> MV2 \rightarrow incorp.	0,004	-7,591	0,778	1,764
	<i>Bridge</i> FMV \rightarrow <i>Hollow</i>	5,939	-1,655	2,779	2,118
	<i>Bridge</i> MV1 \rightarrow incorp.	0	-7,595	0,778	1,765
	<i>Bridge</i> MV2 \rightarrow incorp.	0,002	-7,593	0,778	1,764
	<i>Hollow</i> FMV	6,151	-1,444	2,556	2,114
	<i>Hollow</i> MV1 \rightarrow incorp.	0,001	-7,594	0,778	1,765
	<i>Hollow</i> MV2 \rightarrow incorp.	0,004	-7,590	0,778	1,764
	2CMV1 \rightarrow incorp.	0,008	-7,586	0,778	1,764
	2CMV2 \rightarrow incorp.	0,008	-7,586	0,778	1,764
Incorporado	0,008	-7,586	0,778	1,764	

Na adsorção de Co em GMVns 6x6x1 consideramos posicionar o Co em diferentes sítios não-equivalentes, para buscarmos pelos sistemas mais estáveis, com os sítios preferenciais, como pode ser observado na parte "Antes" da Figura 20, totalizando doze configurações. Nos sítios *top*, *bridge* e *hollow* o Co foi posicionado fora da região da vacância (FMV) e na vacância com configuração 1 (MV1) e 2 (MV2). Uma outra forma foi adicionar o Co com dois carbonos que formam a vacância na configuração 1 (2CMV1) e 2 (2CMV2). E, para finalizar, o Co foi incorporado à rede substituindo o átomo de carbono removido no ato da criação da vacância (incorp.). Os resultados obtidos para as propriedades podem ser observados na Tabela 14, a partir das estruturas otimizadas que são mostradas na Figura 20.

Para a adsorção de Co sobre GP 6x6x1, verificamos uma mudança no sítio de adsorção após a otimização, isto é, do sítio *bridge* para o sítio *hollow*. Percebemos que para esse sistema a preferência na adsorção é pelo sítio *hollow*, os quais são as configurações mais estáveis, como evidenciado pela energia relativa total e pelas maiores intensidades de energia de adsorção. Uma grande variação para o momento magnético apareceu quando adsorvemos o Co em sítio *top*. Já a distância entre o Co e GP é regular (sem grandes variações) para adsorção. Estes resultados são semelhantes aos que apresentamos na análise

do GP 4x4x1, não havendo grandes variações devido a mudança do tamanho do substrato.

Figura 20 – Configurações de Co/GMVns: sítios *top* (A, B e C), *bridge* (D, E e F), *hollow* (G, H e I), ligados a dois C da vacância (J e K) e incorporado (L).



Fonte: próprio autor.

Para a adsorção de cobalto em grafeno com monovacância constatamos uma tendência na mudança de sítios de adsorção. Todas as configurações que adicionavam o Co fora da região de vacância tiveram preferência pelo sítio *hollow*. Já todas as configurações em que o Co foi posicionado em algum C primeiro vizinho da vacância a preferência observada foi que o Co ficou incorporado à vacância e substituiu o carbono faltante, sendo essa a configuração mais estável. A distância entre Co e GMV ficou em torno de 2,114 Å quando adsorvido fora da vacância, sendo conseqüentemente maior do que a distância quando há incorporação, a qual ficou em torno de 1,764 Å que, por sua vez, é superior ao comprimento de ligação C-C reportados na literatura de 1,42 Å. Podemos ver essa tendência de estabilização na energia de adsorção, a qual é evidenciada por uma maior intensidade quando o Co é incorporado, além da maior proximidade com o suporte. O momento magnético é reduzido quando o Co é incorporado na vacância em relação a sua adsorção fora da vacância.

Em uma comparação dos dois casos mais estáveis da adsorção de Co em GP e em GMV, percebemos uma grande diferença na energia de adsorção, o que é fundamental para aplicações desses sistemas como SACs. Os resultados mostram que a energia de adsorção tem maior módulo quando o Co é adsorvido no GMV. Portanto, a formação de uma única vacância no GP é fundamental para ancoragem dos átomos únicos metálicos, evitando difusão pelo substrato. Então, fica evidente que a utilização de GMV como suporte para catalisadores de átomo único é mais efetiva em comparação ao substrato de grafeno *pristine*. A partir de agora vamos estender o estudo considerando todos os metais propostos: Co, Ni, Rh, Pd, Ir e Pt.

3.6 Adsorção dos MTs sobre GP

Após o detalhamento apresentado para as adsorções de Co sobre os substratos estudados, agora procedemos com a apresentação dos resultados levando em conta nosso conjunto de MTs de interesse. Todos os resultados apresentados a partir de agora levam em consideração substratos com 6x6x1 células unitárias e uma quantidade de pontos \vec{k} de 4x4x1. Os MTs (Co, Ni, Rh, Pd, Ir e Pt) foram adsorvidos de três maneiras não equivalentes no suporte de GP, considerando os sítios *top*, *bridge* e *hollow*. Os resultados obtidos para as propriedades energéticas e estruturais dessas interações podem ser observados na Tabela 15.

As principais propriedades calculadas para o suporte GP (6x6x1) são dadas por: $E_b = -7,877$ eV, $m_T = 0,000 \mu_B$, $d_{av} = 1,424$ Å e $ECN = 3,000$. Verificamos que esses resultados estão semelhantes aos dados calculados anteriormente e consistentes com os valores apresentados por Elias et al. (ELIAS et al., 2009) e Sousa et al. (SOUSA et al., 2022). Antes de abrangermos a análise para todos os MTs de interesse, podemos comparar

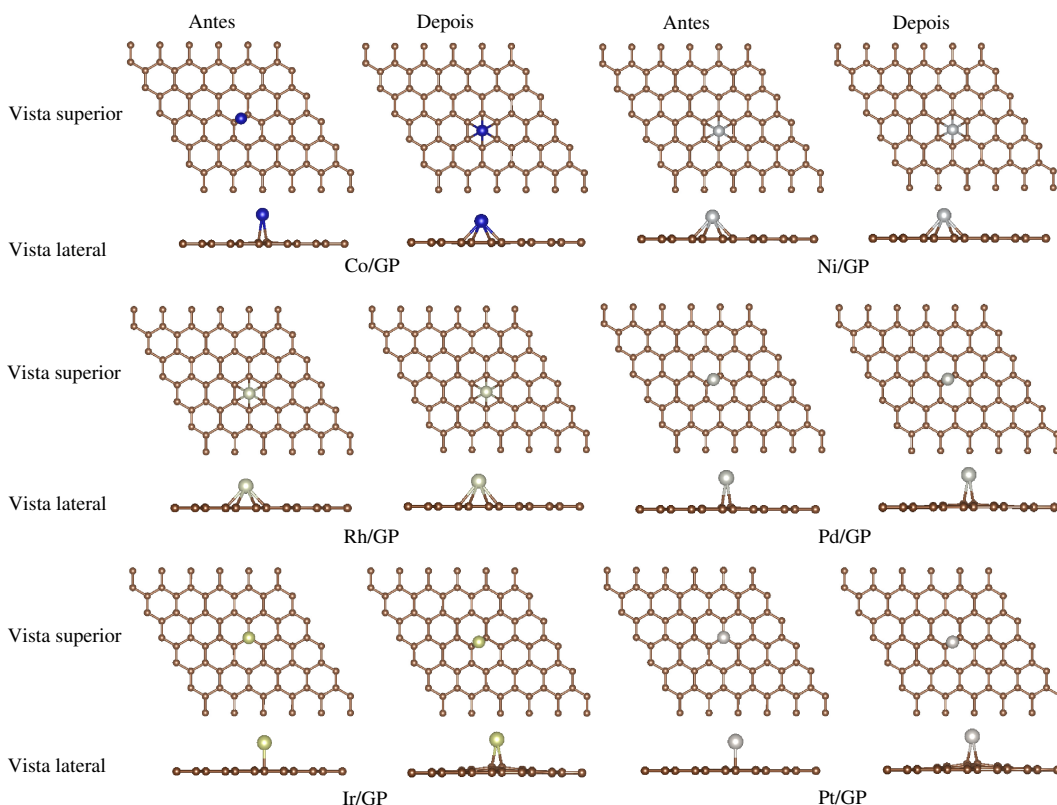
as propriedades da adsorção Co/GP obtidas anteriormente (Tabela 13 ou 14) com os resultados apresentados na Tabela 15. Quanto a distância do Co ao GP observam-se valores semelhantes que estão em torno de 2 Å. O sítio preferencial também é o mesmo, ocorrendo também a mudança do sítio *bridge* para *hollow*, sendo o sítio *hollow* o mais estável e, conseqüentemente, com uma maior magnitude na energia de adsorção. Já o momento magnético total nos cálculos anteriores, referente a configuração mais estável, apresentou o valor de 1,444 μ_B e, agora, de 1,020 μ_B . É uma diferença já percebida nos testes de convergência devido à utilização de uma grade de pontos \vec{k} : 3x3x1, os quais descrevem de maneira errônea o momento magnético para o GP (que deveria ser nulo).

Tabela 15 – Propriedades da adsorção dos MTs sobre GP (6x6x1): energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).

Sistema	Sítio	ΔE_T (eV)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)	d_{MT} (Å)
Co/GP	<i>Top</i>	0,596	-0,456	2,197	1,955
	<i>Bridge</i> \rightarrow <i>Hollow</i>	0,000	-1,053	1,019	2,099
	<i>Hollow</i>	0,000	-1,053	1,020	2,099
Ni/GP	<i>Top</i>	0,282	-1,222	0,000	1,853
	<i>Bridge</i>	0,194	-1,310	0,000	1,937
	<i>Hollow</i>	0,000	-1,504	0,000	2,113
Rh/GP	<i>Top</i>	0,230	-1,568	0,889	2,012
	<i>Bridge</i>	0,149	-1,649	0,870	2,112
	<i>Hollow</i>	0,000	-1,798	0,984	2,290
Pd/GP	<i>Top</i>	0,042	-1,271	0,000	2,088
	<i>Bridge</i>	0,000	-1,312	0,000	2,173
	<i>Hollow</i>	0,258	-1,054	0,000	2,448
Ir/GP	<i>Top</i> \rightarrow <i>Bridge</i>	0,000	-1,052	0,981	2,074
	<i>Bridge</i>	0,097	-0,955	0,932	2,081
	<i>Hollow</i>	0,331	-0,722	0,004	2,264
Pt/GP	<i>Top</i> \rightarrow <i>Bridge</i>	0,000	-1,752	0,000	2,093
	<i>Bridge</i>	0,002	-1,750	0,000	2,094
	<i>Hollow</i> \rightarrow <i>Bridge</i>	0,002	-1,750	0,000	2,094

Com base nos dados apresentados na Tabela 15, verificamos que a distância referente a qualquer MT e o GP não é afetada significativamente com a mudança dos sítios de adsorção, possuindo valores em torno de 2 Å. Os sítios de adsorção apresentaram mudanças para alguns sistemas, como por exemplo, o Co/GP com sítio inicial *bridge* para preferencial *hollow*, Ir/GP com sítio inicial *top* para preferencial *bridge* e para Pt/GP com sítio inicial *top* ou *hollow* para preferencial *bridge*. A energia relativa total nos mostra os sistemas mais estáveis dentro das respectivas configurações estudadas, onde constatamos que os sistemas mais estáveis para Co/GP, Ni/GP e Rh/GP são obtidos com a adsorção do MT em sítio *hollow*. Já os sistemas mais estáveis para Pd/GP, Ir/GP e Pt/GP são aqueles com a adsorção do MT sobre o sítio *bridge* (ver Figura 21).

Figura 21 – Configurações mais estáveis (antes e depois da otimização) da adsorção dos MTs sobre GP (6x6x1).

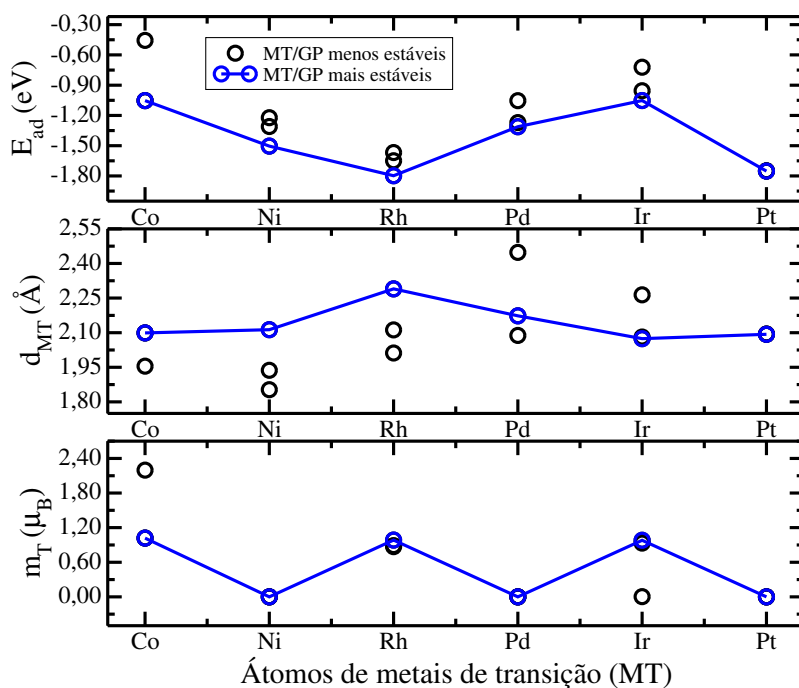


Fonte: próprio autor.

A preferência por esses sítios de adsorção pode ser relacionada ao número atômico dos MTs (preenchimento dos estados d) que na medida que aumenta, a tendência passa de sítio *hollow* para *bridge*, como aconteceu para os átomos de Pd, Ir e Pt, evidenciando uma maior tendência ao caráter de metal nobre. Os MTs com número atômico menor, como o Co, Ni e Rh, interagem com o substrato no centro do hexágono formado pelos átomos de C do GP e estabelecem ligação com esses átomos, evidenciando um caráter mais reativo dos MTs de camada aberta.

A magnitude da energia de adsorção para os sistemas mais estáveis é consequentemente maior do que para as outras configurações de adsorção (ver Figura 22). O momento magnético total não varia significativamente com as mudanças dos sítios de adsorção, com exceção da configuração menos estável (sítio *bridge*) do Co/GP e Ir/GP (sítio *hollow*), comparado com suas demais configurações. Para uma análise das propriedades relacionadas a mudança do MT na adsorção sobre o GP, especialmente a energia de adsorção, para potenciais aplicações como SACs, agrupamos as propriedades dos sistemas mais estáveis na Figura 22.

Figura 22 – Propriedades da adsorção dos MTs sobre GP (6x6x1): energia de adsorção (E_{ad}), distância do MT ao suporte (d_{MT}) e momento magnético total (m_T). A linha azul indica as configurações mais estáveis para cada metal.



Fonte: próprio autor.

Fazendo um estudo comparativo dos resultados obtidos com a mudança do MT, verificamos que a menor (maior) magnitude na energia de adsorção acontece para o Ir com $E_{ad} = -1,052$ eV (Rh com $E_{ad} = -1,798$ eV). O Co (-1,053 eV) e o Pd (-1,312 eV) acompanham essa tendência na energia de adsorção do Ir, enquanto que o Ni (-1,504 eV) e Pt (-1,752) apresentam valores próximos do Rh. Mas, pode-se verificar essa tendência de outra forma, de Co a Rh a E_{ad} aumenta sua magnitude, depois de Rh a Ir diminui a magnitude e, por fim, volta a aumentar para Pt. Evidenciando que Rh e Pt são os sistemas com valores mais intensos, que viabilizam maior potencial de aplicação em SACs.

Na Figura 22 são mostradas as distâncias dos MTs ao GP e podemos observar que o Rh (Ir) é o que tem uma maior (menor) distância em relação ao suporte em comparação com os outros MTs, seguindo o comportamento da energia de adsorção. Comparando essas distâncias entre os metais da mesma série (3d, 4d e 5d) observamos que, aqueles que apresentam uma maior distância até o suporte são os com maior intensidade na energia de adsorção.

O momento magnético total também é um ponto importante neste trabalho, o qual é relacionado com a reatividade dos sistemas, dado que essa dependência é atrelada ao ordenamento de *spin* dos elétrons que preenchem a camada de valência dos átomos. Assim, é interessante que os SACs além de estáveis (o que inclui sua ancoragem), sejam reativos com possíveis aplicações para adsorções moleculares. A Figura 22 mostra que a adsorção

dos MTs no GP gera perturbações nos valores do momento magnético total, passando a ser não nulo para alguns sistemas, devido a adsorção do Co, Rh e Ir. O comportamento do momento magnético total dos sistemas é influenciado pelo preenchimento dos estados d, sendo que os MTs com estados d parcialmente preenchidos apresentam momento magnético não nulo.

3.7 Adsorção dos MTs sobre h-BN

Para os cálculos MT/h-BN utilizamos uma super-célula com tamanho de 6x6x1 células unitárias e um *grid* de pontos \vec{k} de 4x4x1. Os MTs (Co, Ni, Rh, Pd, Ir e Pt) foram adsorvidos de todas as formas não equivalentes no suporte de h-BN. No total foram quatro configurações, onde o MT foi posicionado em sítio *top* no átomo de B e no de N, além dos sítios *bridge* e *hollow*. Na Tabela 16 são apresentadas as propriedades energéticas e estruturais obtidas para os sistemas MTs/h-BN. As principais propriedades do suporte h-BN (6x6x1) são dadas por: $E_b = -7,044$ eV, $m_T = 0,000 \mu_B$, $d_{av} = 1,451$ Å e $ECN = 3,000$.

Os resultados obtidos somente para o suporte h-BN 6x6x1 são semelhantes aos encontrados para um tamanho de substrato menor, o h-BN 4x4x1, mostrando similaridade nas propriedades, independente do tamanho. Esses resultados também encontram excelente acordo com os reportados na literatura por Ooi et al. (OOI et al., 2006) e Wang et al. (WANG; MA; SUN, 2017). Podemos iniciar a análise comparando os sistemas formados por Co/h-BN 4x4x1 e Co/h-BN 6x6x1 a fim de verificar a influência do tamanho do suporte na adsorção. No h-BN 4x4x1 há uma mudança de sítio inicial *top* em B para preferencial *hollow*, o que não acontece para h-BN 6x6x1. Mas, independente do tamanho do suporte o sítio mais estável é o *hollow*. A distância do Co ao h-BN é praticamente a mesma para ambos os casos, em torno de 2,4 Å. Para os diferentes tamanhos do suporte a maior magnitude da energia de adsorção acontece com a adsorção do Co em sítio *hollow*, apresentando o valor de -0,635 eV quando o suporte tem tamanho 4x4x1 e -0,508 eV quando o suporte é maior (6x6x1). E o momento magnético é não nulo devido a adsorção do Co, com valores iguais para os dois tamanhos de suporte.

Na Tabela 16 é possível ver que dependendo do sítio de adsorção dentro de cada configuração de MT, a distância do MT ao suporte de h-BN varia com valores entre 1,9-2,5 Å. A mudança de sítio de adsorção inicial aconteceu para todos os MTs com exceção do Co. O comportamento foi o mesmo, mudando de sítio inicial *bridge* para preferencial *top* em N. Os sistemas mais estáveis observados a partir da energia relativa total mostram que para o sistema Co/h-BN a configuração mais estável acontece para a adsorção do Co em sítio *hollow*. Entretanto, todos os outros sistemas são mais estáveis com a adsorção dos MTs em sítio *top* sobre N (ver Figura 23).

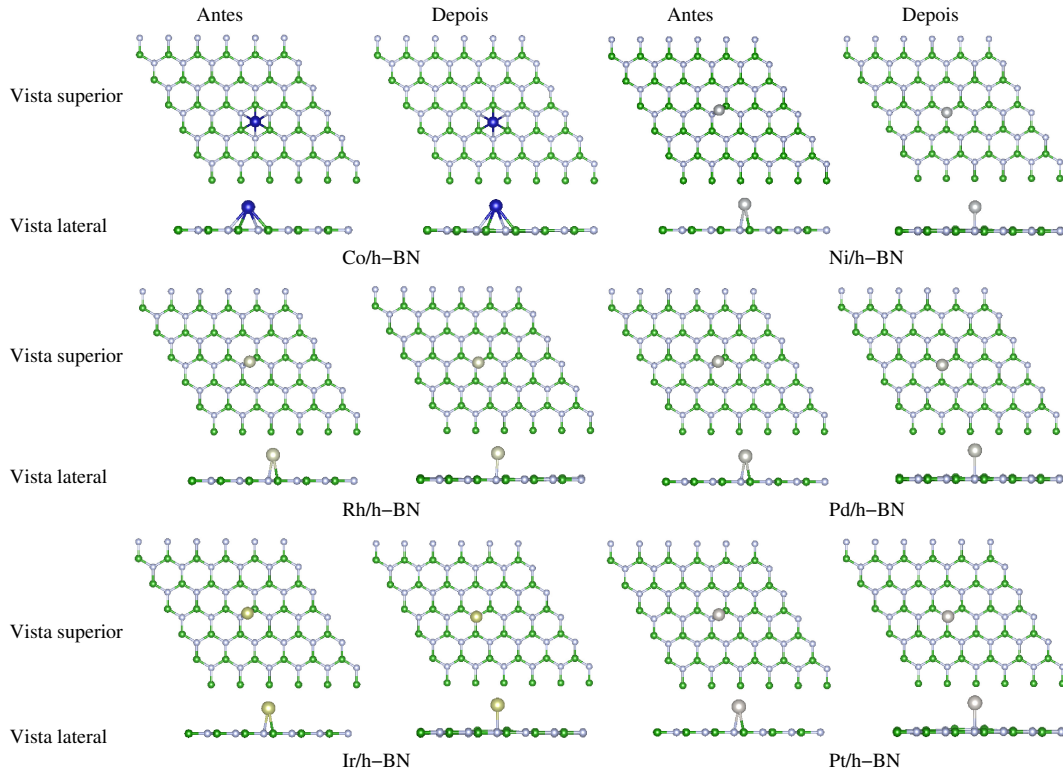
Tabela 16 – Propriedades da adsorção dos MTs sobre h-BN (6x6x1): energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).

Sistema	Sítio	ΔE_T (eV)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)	d_{MT} (Å)
Co/h-BN	<i>Top em B</i>	0,128	-0,379	3,000	2,127
	<i>Top em N</i>	0,068	-0,439	3,000	2,340
	<i>Bridge</i>	0,114	-0,393	3,000	2,253
	<i>Hollow</i>	0,000	-0,508	3,000	2,410
Ni/h-BN	<i>Top em B</i>	0,690	-0,495	2,000	2,352
	<i>Top em N</i>	0,012	-1,174	0,000	1,856
	<i>Bridge</i> \rightarrow <i>Top em N</i>	0,000	-1,185	0,000	1,855
	<i>Hollow</i>	0,421	-0,765	0,000	2,214
Rh/h-BN	<i>Top em B</i>	0,286	-1,133	1,000	2,091
	<i>Top em N</i>	0,025	-1,394	1,000	2,106
	<i>Bridge</i> \rightarrow <i>Top em N</i>	0,000	-1,419	1,000	2,106
	<i>Hollow</i>	0,073	-1,346	1,000	2,371
Pd/h-BN	<i>Top em B</i>	0,238	-1,020	0,000	2,153
	<i>Top em N</i>	0,017	-1,241	0,000	2,125
	<i>Bridge</i> \rightarrow <i>Top em N</i>	0,000	-1,258	0,000	2,126
	<i>Hollow</i>	0,260	-0,998	0,000	2,507
Ir/h-BN	<i>Top em B</i>	0,276	-0,574	3,000	2,168
	<i>Top em N</i>	0,014	-0,835	1,000	2,033
	<i>Bridge</i> \rightarrow <i>Top em N</i>	0,000	-0,849	1,000	2,033
	<i>Hollow</i>	0,131	-0,718	3,000	2,428
Pt/h-BN	<i>Top em B</i>	0,970	-0,768	0,000	2,124
	<i>Top em N</i>	0,021	-1,715	0,000	2,015
	<i>Bridge</i> \rightarrow <i>Top em N</i>	0,000	-1,737	0,000	2,013
	<i>Hollow</i>	0,915	-0,822	0,000	2,459

Os sítios de adsorção preferenciais dos MTs seguem a mesma tendência, com exceção do Co, que possui o menor número atômico entre os metais utilizados e para o qual a adsorção acontece no centro do hexágono formado pelos átomos de B e N. Diferente do GP, essa mudança de sítio é bem sensível pelo fato dos orbitais p perpendiculares ao plano estarem vazios no B e ocupados por dois elétrons no N, logo, a preferência de adsorção foi no sítio *top* em N.

Os sistemas mais estáveis possuem, conseqüentemente, uma maior intensidade na energia de adsorção quando comparados com suas demais configurações com a mudança de sítio de um mesmo MT adsorvido sobre o h-BN, como é destacado na Figura 24. E a variação do momento magnético só acontece para as configurações menos estáveis do Ni/h-BN (sítio *top* em B) e do Ir/h-BN (sítios *top* em B e *hollow*).

Figura 23 – Configurações mais estáveis (antes e depois das otimizações) da adsorção dos MTs sobre h-BN (6x6x1).

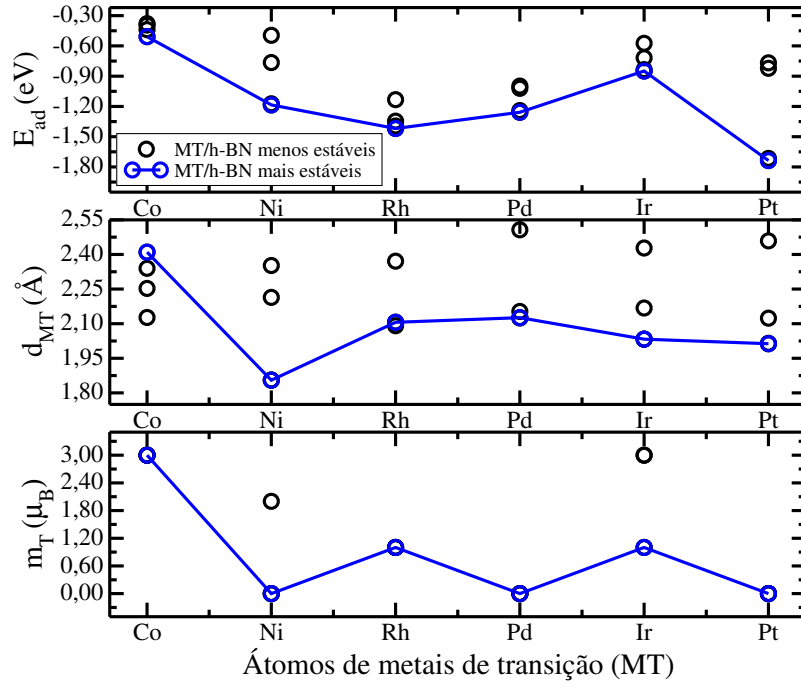


Fonte: próprio autor.

A energia de adsorção, distância do MT ao h-BN e momento magnético total das configurações mais estáveis estão em destaque na Figura 24. Assim, podemos averiguar como essas características sofrem alterações de acordo com a mudança do MT quando adsorvido sobre o h-BN. Comparando os resultados da energia de adsorção percebemos que a intensidade é menor (maior) quando o MT usado é o Co com -0,508 eV (Pt com -1,737 eV). Em ordem crescente de intensidade temos o Ir (-0,849 eV), Ni (-1,185 eV), Pd (-1,258 eV) e Rh (-1,419 eV). O comportamento da energia de adsorção é o mesmo entre os metais das séries 3d e 5d. Percebemos que na medida que a ocupação dos estados d dos MTs é maior em cada série, a magnitude da energia de adsorção é mais elevada. No entanto, para Rh e Pd o comportamento é invertido e a magnitude passa a ser menor.

Na Figura 24 são exibidas as distâncias dos MTs ao h-BN, onde constatamos que o sistema com a menor intensidade na energia de adsorção é influenciado pela maior distância entre o Co e h-BN (2,410 Å). Já o sistema com a menor distância é Ni/h-BN, medindo 1,855 Å. Existe uma tendência entre os metais de mesma série, 3d (Co e Ni), 4d (Rh e Pd) e 5d (Ir e Pt), de apresentarem a maior intensidade na energia de adsorção para aqueles que estão mais próximos do suporte.

Figura 24 – Propriedades da adsorção dos MTs sobre h-BN (6x6x1): energia de adsorção (E_{ad}), distância do MT ao suporte (d_{MT}) e momento magnético total (m_T). A linha azul indica as configurações mais estáveis para cada metal.



Fonte: próprio autor.

Na Figura 24 é retratado também o comportamento do momento magnético com a mudança do MT adsorvido sobre o h-BN. Assim como destacado para o GP, essa análise é importante no quesito da reatividade que os MTs podem apresentar em combinação ao suporte para possíveis aplicações como SACs. O resultado mostra que o momento magnético total é não nulo somente com a adsorção dos átomos de Co, Rh e Ir, assim como no GP, e segue a tendência de momento magnético não nulo para menor ocupação dos estados d e nulo para uma maior ocupação.

3.8 Adsorção dos MTs sobre GMV

Para investigar a interação dos MTs (Co, Ni, Rh, Pd, Ir e Pt) com GMV utilizamos o suporte, com vacância não simétrica e planar, com 6x6x1 células unitárias e um *grid* de pontos \vec{k} de 4x4x1. Esses MTs foram adsorvidos ou incorporados de todas as maneiras não equivalente no GMV, totalizando 12 configurações distintas para cada MT. Similar ao procedimento adotado para Co/GMV, os MTs foram posicionados na região fora da vacância ou em interação com átomos que constituem a vacância, em sítios *top*, *bridge* e *hollow*, além de sítios com ligação a dois C que formam a vacância ou sítios incorporados (com o MT substituindo o C faltante). Reunimos os resultados das propriedades energéticas e estruturais dos sistemas Co/GMV, Ni/GMV, Rh/GMV, Pd/GMV, Ir/GMV e Pt/GMV nas Tabelas 17, 18, 19, 20, 21 e 22, respectivamente.

Tabela 17 – Propriedades do Co/GMV: energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).

Sistema	Sítio	ΔE_T (eV)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)	d_{MT} (Å)
Co/GMV	<i>Top</i> FMV \rightarrow <i>Hollow</i>	5,965	-1,628	2,834	2,116
	<i>Top</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,002	-7,591	0,856	1,765
	<i>Top</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,002	-7,592	0,856	1,765
	<i>Bridge</i> FMV \rightarrow <i>Hollow</i>	5,963	-1,630	2,838	2,116
	<i>Bridge</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,000	-7,593	0,857	1,765
	<i>Bridge</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,001	-7,593	0,856	1,765
	<i>Hollow</i> FMV	6,177	-1,416	2,747	2,114
	<i>Hollow</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,001	-7,592	0,857	1,765
	<i>Hollow</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,002	-7,591	0,857	1,764
	2CMV1 \rightarrow Incorp.	0,004	-7,590	0,857	1,764
	2CMV2 \rightarrow Incorp.	0,004	-7,590	0,856	1,765
	Incorporado	0,004	-7,590	0,856	1,765

Tabela 18 – Propriedades do Ni/GMV: energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).

Sistema	Sítio	ΔE_T (eV)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)	d_{MT} (Å)
Ni/GMV	<i>Top</i> FMV \rightarrow <i>Hollow</i>	4,102	-1,582	1,376	2,215
	<i>Top</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,002	-6,771	0,856	1,792
	<i>Top</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,001	-6,771	0,000	1,792
	<i>Bridge</i> FMV \rightarrow <i>Hollow</i>	4,123	-1,752	1,513	2,214
	<i>Bridge</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,000	-6,773	0,000	1,791
	<i>Bridge</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,001	-6,772	0,000	1,792
	<i>Hollow</i> FMV	4,092	-1,650	1,306	2,116
	<i>Hollow</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,001	-6,772	0,000	1,791
	<i>Hollow</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,002	-6,771	0,000	1,792
	2CMV1 \rightarrow Incorp.	0,003	-6,769	0,000	1,792
	2CMV2 \rightarrow Incorp.	0,003	-6,769	0,000	1,792
	Incorporado	0,003	-6,769	0,000	1,792

Antes de calcular as propriedades referente as interações dos MTs com o GMV, analisamos somente o suporte individual GMV com 6x6x1 células unitárias. Encontramos os seguintes dados: $E_b = -7,768$ eV, $E_{vac} = 7,729$ eV, $m_T = 1,477 \mu_B$, $d_{av} = 1,426$ Å e $ECN = 2,952$. Esses resultados são muito próximos aos que encontramos nos cálculos anteriores (Tabelas 11 e 12) e estão em excelente concordância com os reportados na literatura por Yazyev et al. (YAZYEV; HELM, 2007), Padmanabhan e Nanda (PADMANABHAN; NANDA, 2016) e Sousa et al. (SOUSA et al., 2022). Como uma etapa inicial, vamos comparar os resultados obtidos anteriormente (Tabela 14) para Co/GMV com os da Tabela 17. Iniciando pela distância do Co ao GMV é observado a mesma tendência com valores em torno de 2,1 Å em configurações de adsorção do Co fora da vacância, enquanto que na vacância essa distância é em torno de 1,8 Å. Os sítios preferenciais de adsorção são

os mesmos entre as diferentes configurações, sendo sempre *hollow* para adsorção fora da vacância e incorporado quando adsorvido na (ou próximo da) vacância. A configuração mais estável também acontece quando o Co é incorporado no suporte, apresentando maior intensidade na energia de adsorção, havendo diferença de apenas 0,002 eV entre ambos os cálculos. Não há grandes diferenças para o momento magnético total, sendo ambos praticamente os mesmos para os sistemas mais estáveis.

Tabela 19 – Propriedades do Rh/GMV: energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).

Sistema	Sítio	ΔE_T (eV)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)	d_{MT} (Å)
Rh/GMV	<i>Top</i> FMV \rightarrow <i>Hollow</i>	6,218	-2,240	2,345	2,290
	<i>Top</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,031	-8,427	0,000	1,897
	<i>Top</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,031	-8,428	0,002	1,897
	<i>Bridge</i> FMV \rightarrow <i>Hollow</i>	6,220	-2,238	2,225	2,288
	<i>Bridge</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,030	-8,428	0,001	1,896
	<i>Bridge</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,030	-8,428	0,002	1,896
	<i>Hollow</i> FMV	6,424	-2,034	2,346	2,293
	<i>Hollow</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,000	-8,458	0,866	1,896
	<i>Hollow</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,000	-8,458	0,865	1,896
	2CMV1 \rightarrow Incorp.	0,001	-8,457	0,863	1,897
	2CMV2 \rightarrow Incorp.	0,033	-8,425	0,000	1,896
	Incorporado	0,002	-8,456	0,866	1,896

Tabela 20 – Propriedades do Pd/GMV: energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).

Sistema	Sítio	ΔE_T (eV)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)	d_{MT} (Å)
Pd/GMV	<i>Top</i> FMV \rightarrow <i>Bridge</i>	4,102	-1,383	1,388	2,171
	<i>Top</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,002	-5,484	0,000	1,942
	<i>Top</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,001	-5,484	0,000	1,942
	<i>Bridge</i> FMV	4,123	-1,362	1,495	2,177
	<i>Bridge</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,000	-5,485	0,000	1,942
	<i>Bridge</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,001	-5,485	0,000	1,942
	<i>Hollow</i> FMV \rightarrow <i>Bridge</i>	4,092	-1,394	1,356	2,165
	<i>Hollow</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,001	-5,485	0,000	1,942
	<i>Hollow</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,002	-5,484	0,000	1,942
	2CMV1 \rightarrow Incorp.	0,003	-5,483	0,000	1,942
	2CMV2 \rightarrow Incorp.	0,003	-5,483	0,000	1,942
	Incorporado	0,003	-5,482	0,000	1,942

Tabela 21 – Propriedades do Ir/GMV: energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).

Sistema	Sítio	ΔE_T (eV)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)	d_{MT} (Å)
Ir/GMV	<i>Top</i> FMV	7,844	-1,266	0,798	2,012
	<i>Top</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,001	-9,110	0,964	1,896
	<i>Top</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,064	-9,047	0,000	1,896
	<i>Bridge</i> FMV \rightarrow <i>Top</i>	7,559	-1,551	1,001	2,012
	<i>Bridge</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,000	-9,111	0,965	1,896
	<i>Bridge</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,063	-9,047	0,000	1,896
	<i>Hollow</i> FMV \rightarrow <i>Top</i>	7,845	-1,266	0,794	2,012
	<i>Hollow</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,000	-9,110	0,964	1,896
	<i>Hollow</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,001	-9,110	0,965	1,896
	2CMV1 \rightarrow Incorp.	0,002	-9,109	0,964	1,896
	2CMV2 \rightarrow Incorp.	0,001	-9,109	0,964	1,897
Incorporado	0,003	-9,108	0,966	1,896	

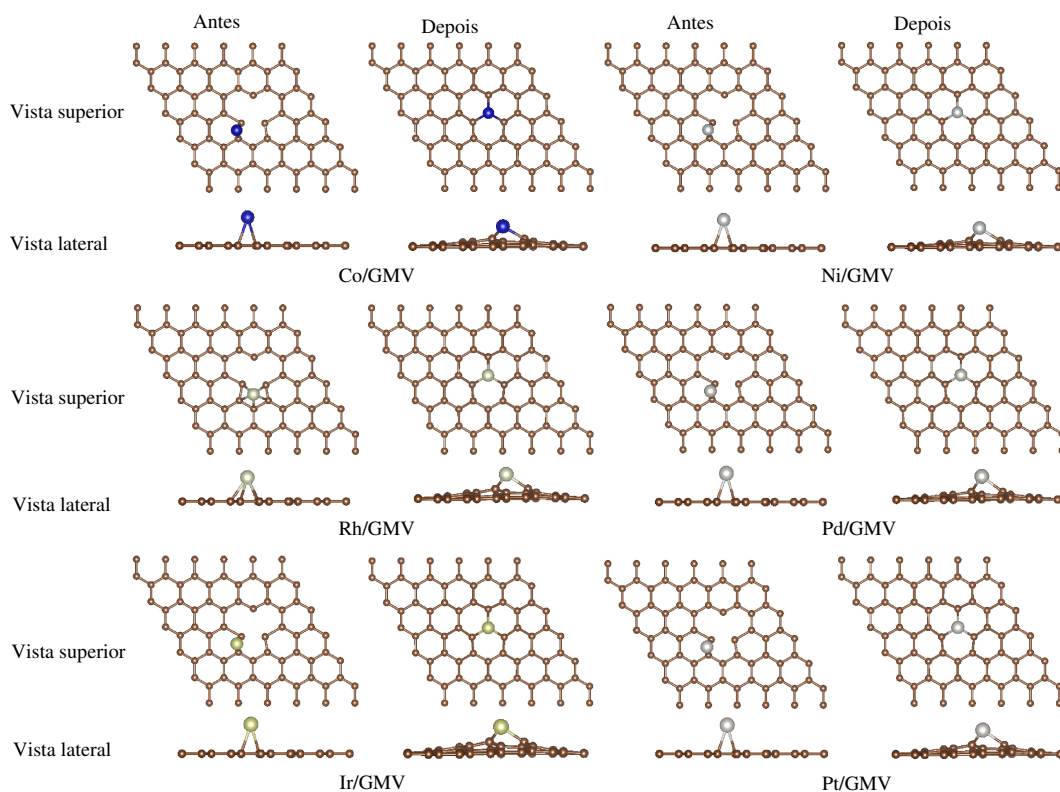
Tabela 22 – Propriedades do Pt/GMV: energia relativa total (ΔE_T), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_T) e distância do MT ao suporte (d_{MT}).

Sistema	Sítio	ΔE_T (eV)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)	d_{MT} (Å)
Pt/GMV	<i>Top</i> FMV \rightarrow <i>Bridge</i>	5,566	-1,823	1,448	2,092
	<i>Top</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,001	-7,388	0,000	1,933
	<i>Top</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,001	-7,388	0,000	1,933
	<i>Bridge</i> FMV	5,622	-1,767	1,613	2,098
	<i>Bridge</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,000	-7,389	0,000	1,933
	<i>Bridge</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,001	-7,388	0,000	1,933
	<i>Hollow</i> FMV \rightarrow <i>Bridge</i>	5,534	-1,855	1,436	2,089
	<i>Hollow</i> MV1 \rightarrow Incorp.	0,001	-7,388	0,000	1,933
	<i>Hollow</i> MV2 \rightarrow Incorp.	0,001	-7,388	0,000	1,932
	2CMV1 \rightarrow Incorp.	0,002	-7,387	0,000	1,933
	2CMV2 \rightarrow Incorp.	0,001	-7,387	0,000	1,932
Incorporado	0,002	-7,387	0,000	1,932	

Os resultados obtidos para todos os MTs/GMV mostram, dentro de suas diferentes configurações de adsorção, um mesmo comportamento da distância do MT até o GMV. O que se observa são menores distâncias quando os MTs foram adsorvidos na vacância (incorporação) e maiores distâncias quando foram adsorvidos fora da vacância. Os sítios de adsorção também seguem essa mesma tendência tendo uma preferência de acordo com a adsorção do MT fora ou na vacância. As Tabelas 17, 18 e 19 referentes, respectivamente, ao Co, Ni e Rh adsorvidos sobre GMV mostram que independente da configuração inicial de adsorção fora da vacância há uma mudança para sítio preferencial *hollow*. Nas Tabelas 20 e 22 mostra-se que, independente das configurações iniciais de adsorção do Pd e Pt em sítios fora da vacância, existe uma mudança para sítio preferencial *bridge*. E para a adsorção fora da vacância do Ir (ver Tabela 21) o sítio preferencial é *top*. Já para qualquer um dos MTs

e independentemente das configurações de adsorção em átomos que constituem a vacância, a preferência é que o metal seja incorporado na vacância. Esses sistemas com os metais incorporados na vacância são os mais estáveis, constituem uma situação de ancoragem conforme destacado pela energia relativa total e são representados na Figura 25.

Figura 25 – Configurações mais estáveis da adsorção (antes) e incorporação (depois) dos MTs sobre GMV (6x6x1).



Fonte: próprio autor.

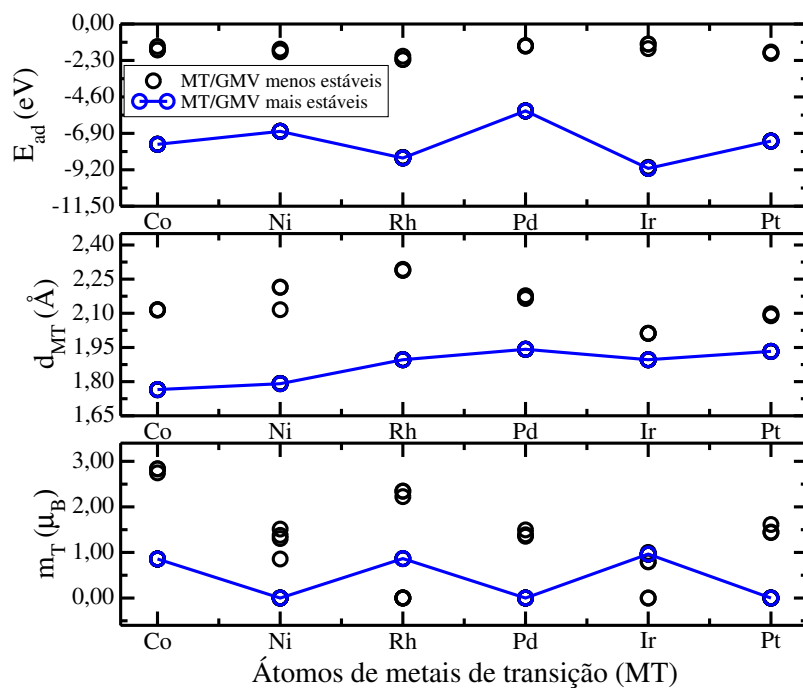
Os sistemas mais estáveis com os metais incorporados na vacância do suporte de GMV possuem essa preferência de adsorção em consequência de conseguirem satisfazer as três ligações pendentes criadas com a remoção de um único átomo de C do grafeno. Com isso, os metais se ligam com os três carbonos da vacância em uma tentativa de substituição do átomo de C pendente e se ajustam na tentativa de configurar uma rede planar completa novamente (ver Figura 25).

Esses sistemas combinados, com a incorporação dos metais, são mais estáveis, com uma distância menor entre os metais e o suporte e, a intensidade da energia de adsorção é, conseqüentemente, maior e muito diferente das configurações em que o MT é adsorvido fora da vacância (ver Figura 26). Para exemplificar, as energias de adsorção dos sistemas mais estáveis (MTs incorporados) com átomos de Co, Ni, Rh, Pd, Ir e Pt são, respectivamente, -7,593 eV, -6,773 eV, -8,458 eV, -5,485 eV, -9,111 eV e -7,388 eV, enquanto que as configurações de adsorção mais estáveis fora da vacância possuem energias de adsorção de -1,628 eV, -1,650 eV, -2,238 eV, -1,383 eV, -1,266 eV e -1,823 eV.

O comportamento do momento magnético total dos sistemas com MTs incorporados apresenta uma redução em relação aos metais que estão adsorvidos fora da vacância. O que se constata é que essa magnetização para todos os sistemas com a adsorção fora da região da vacância é atribuída a soma de contribuições do átomo de MT e da própria vacância com seus elétrons desemparelhados. Já para o caso da adsorção do metal na vacância isso muda devido a substituição do C pelo MT e o momento magnético do sistema MT/GMV (com MT incorporado) passa a apresentar o mesmo comportamento encontrado para o sistema MT/GP, com uma leve redução.

A fim de estudar o efeito causado nas propriedades devido a mudança do MT com a adsorção no GMV, reunimos a energia de adsorção, distância entre metal e suporte e momento magnético total nos gráficos da Figura 26. São propriedades de interesse para verificação dos possíveis sistemas ideais para aplicação como SACs.

Figura 26 – Propriedades da adsorção dos MTs sobre GMV (6x6x1): energia de adsorção (E_{ad}), distância do MT ao suporte (d_{MT}) e momento magnético total (m_T). A linha azul interliga as propriedades das configurações mais estáveis de cada metal.



Fonte: próprio autor.

Na Figura 26 são apresentadas as variações da energia de adsorção com a mudança do metal. A partir desses resultados verificamos que a menor (maior) magnitude de adsorção é encontrada quando o átomo metálico adsorvido é o Pd com $E_{ad} = -5,485$ eV (Ir com $E_{ad} = -9,111$ eV). Em ordem crescente de intensidade estão os átomos de Pd, Ni, Pt, Co, Rh e Ir. Agora, comparando essa energia entre os átomos metálicos da mesma série, verificamos que na medida em que ocorre o aumento do número atômico e ocupação do estado d a intensidade é reduzida.

Na Figura 26 também são apresentadas as distâncias entre MTs e GMV. Há uma tendência nessa distância que aumenta com o aumento do número atômico até o átomo de Pd, reduzindo levemente para Ir e voltando a crescer para a Pt. Assim, o átomo metálico que fica mais próximo (distante) do suporte é o Co com 1,765 Å (Pd com 1,942 Å). Fazendo uma comparação entre os átomos da mesma série, verificamos que o aumento do número atômico contribui para uma maior distância e, conseqüentemente, menor intensidade na energia de adsorção. Esse comportamento pode ser esperado pelo fato do MT, ao ser incorporado e substituir o átomo de C que é menor, possuir um limite de entrada no plano da rede hexagonal do grafeno que depende do seu raio atômico. Isso tem uma relação direta com a energia de adsorção entre os átomos da mesma série.

Ainda, na Figura 26 são apresentados os momentos magnéticos totais. O que verificamos é uma redução do valor obtido para o suporte de GMV quando em interação com os átomos metálicos. Essa redução acontece pelo fato do MT completar as ligações pendentes dos átomos de carbono da vacância. Existe também a influência da ocupação do estado d, onde os MTs com menor ocupação (Co, Rh e Ir) apresentam um caráter de localização eletrônica mais acentuado, o que reflete em um momento magnético total não nulo, enquanto os MTs com ocupação maior possuem momento magnético total nulo, acentuando o caráter de camada d completa.

3.9 Sistemas adsorvidos mais estáveis

Nesta seção abordaremos somente os sistemas mais estáveis da adsorção dos MTs (Co, Ni, Rh, Pd, Ir e Pt) sobre os substratos: GP, h-BN e GMV. Analisamos esses sistemas e verificamos o comportamento da mudança do MT em um mesmo suporte, como também a mudança do suporte permanecendo com o mesmo MT. As propriedades energéticas analisadas são referentes às energias de interação (E_{int}), distorção (ΔE_{dis}^{sup}) e adsorção (E_{ad}). Já as propriedades estruturais baseiam-se no número de coordenação efetivo (ECN^*) e comprimento médio de ligação (d_{av}^*) do suporte devido à adsorção, além de verificar o quanto distorceram em relação aos suportes livres (sem adsorção), através do ΔECN e Δd_{av} .

A energia de interação constitui a energia necessária para estabelecer ou manter uma ligação, mostrando o ganho energético da interação dos MTs com o suporte, sendo obtida através da expressão:

$$E_{int} = E_T^{MT/suporte} - E_T^{suporte\ frozen} - E_T^{MT}, \quad (3.9)$$

onde $E_T^{MT/suporte}$ corresponde a energia total do sistema, MT adsorvido no suporte (GP, h-BN ou GMV), $E_T^{suporte\ frozen}$ é a energia total somente do suporte congelado (*frozen*) nas coordenadas resultantes após o MT ser adsorvido e E_T^{MT} é a energia total do átomo de MT.

A energia de distorção estabelece a diferença energética perdida (ou ganha) pelo suporte devido à adsorção do MT em relação ao suporte no seu estado configuracional de mais baixa energia, sendo obtida através da expressão:

$$\Delta E_{dis}^{suporte} = E_T^{suporte\ frozen} - E_T^{suporte}, \quad (3.10)$$

onde $E_T^{suporte}$ é a energia total do suporte (sem adsorção).

Com as definições anteriores é possível escrever uma expressão equivalente para a energia de adsorção (E_{ad}) através da soma da E_{int} com a $\Delta E_{dis}^{suporte}$ na forma:

$$E_{ad} = E_{int} + \Delta E_{dis}^{suporte}. \quad (3.11)$$

Essa expressão para a energia de adsorção é equivalente à equação (3.2) usada inicialmente para obter essa energia. Assim, podemos chegar na mesma expressão substituindo as equações (3.9) e (3.10) na equação (3.11), ou seja,

$$E_{ad} = E_T^{MT/suporte} - E_T^{suporte\ frozen} - E_T^{MT} + E_T^{suporte\ frozen} - E_T^{suporte}, \quad (3.12)$$

assim,

$$E_{ad} = E_T^{MT/suporte} - E_T^{suporte} - E_T^{MT}. \quad (3.13)$$

Para verificar o quanto o suporte distorceu devido a adsorção dos metais comparamos o ECN e d_{av} dos suportes antes e depois da interação com os MTs. Isso é feito através das equações do ΔECN e Δd_{av} expressos, respectivamente, como:

$$\Delta ECN = [(ECN - ECN^*)/ECN] \times 100 \quad (3.14)$$

e

$$\Delta d_{av} = [(d_{av} - d_{av}^*)/d_{av}] \times 100, \quad (3.15)$$

onde o ECN e d_{av} são as propriedades dos suportes sem a interação e ECN^* e d_{av}^* são as propriedades somente para os suportes depois que o metal foi adsorvido.

Na Tabela 23 destacamos os resultados obtidos para essas propriedades energéticas e estruturais dos diferentes sistemas formados pelos MTs e GP, h-BN e GMV. Como mostramos, a energia de adsorção usada na forma da equação 3.2 é equivalente à usada para obter esses resultados dada pela equação 3.11. Portanto, encontramos exatamente os mesmos valores para a energia de adsorção dos sistemas mais estáveis com ambas as equações para a energia de adsorção.

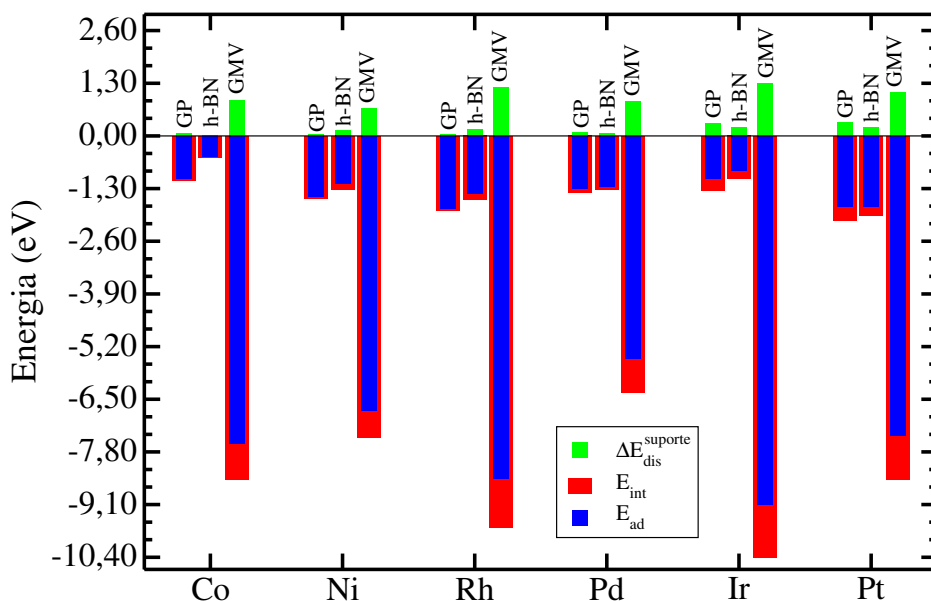
Tabela 23 – Propriedades dos MTs/(GP, h-BN ou GMV): energias de interação (E_{int}), distorção (ΔE_{dis}^{sup}) e adsorção (E_{ad}). Número de coordenação efetivo dos suportes adsorvidos (ECN^*), variação do ECN (ΔECN), comprimento médio de ligação dos suportes adsorvidos (d_{av}^*) e variação do d_{av} (Δd_{av}).

Sistema	E_{int} (eV)	ΔE_{dis}^{sup} (eV)	E_{ad} (eV)	ECN^*	ΔECN (%)	d_{av}^* (Å)	Δd_{av} (%)
Co/GP	-1,111	0,058	-1,053	3,000	0,000	1,424	0,000
Ni/GP	-1,547	0,043	-1,504	3,000	0,000	1,424	0,000
Rh/GP	-1,840	0,043	-1,797	3,000	0,000	1,424	0,000
Pd/GP	-1,408	0,096	-1,312	3,000	0,000	1,425	-0,070
Ir/GP	-1,350	0,298	-1,052	2,999	0,033	1,425	-0,070
Pt/GP	-2,079	0,327	-1,752	2,999	0,033	1,425	-0,070
Co/h-BN	-0,526	0,018	-0,508	3,000	0,000	1,451	0,000
Ni/h-BN	-1,330	0,145	-1,185	3,000	0,000	1,451	0,000
Rh/h-BN	-1,581	0,162	-1,419	3,000	0,000	1,451	0,000
Pd/h-BN	-1,319	0,061	-1,258	3,000	0,000	1,451	0,000
Ir/h-BN	-1,063	0,214	-0,849	2,999	0,033	1,451	0,000
Pt/h-BN	-1,953	0,216	-1,737	2,999	0,033	1,451	0,000
Co/GMV	-8,474	0,881	-7,593	2,957	-0,169	1,424	0,140
Ni/GMV	-7,447	0,675	-6,772	2,957	-0,169	1,423	0,210
Rh/GMV	-9,657	1,199	-8,458	2,957	-0,169	1,424	0,140
Pd/GMV	-6,342	0,857	-5,485	2,957	-0,169	1,423	0,210
Ir/GMV	-10,412	1,301	-9,111	2,957	-0,169	1,425	0,070
Pt/GMV	-8,472	1,083	-7,389	2,957	-0,169	1,424	0,140

Reunimos os dados da Tabela 23 referentes as propriedades energéticas na Figura 27 e as propriedades estruturais na Figura 28. Assim, podemos comparar a mudança de cada propriedade com a mudança do MT ou do próprio suporte e constatar os melhores sistemas dentro de todo o conjunto de interações desenvolvidas.

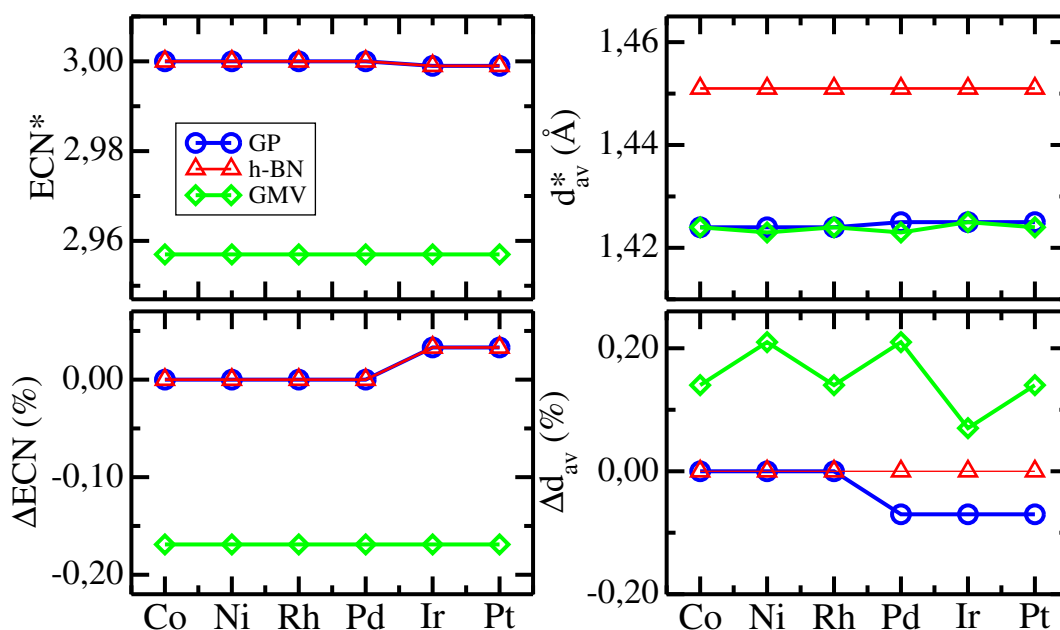
Fazendo uma análise da energia de interação com a mudança dos átomos metálicos no GP, h-BN ou GMV verificamos que quando usamos o GP como suporte a interação é mais facilmente estabelecida com os átomos de Pt ($E_{int} = -2,079$ eV) e Rh ($E_{int} = -1,840$ eV) e, portanto, a adsorção da Pt ($E_{ad} = -1,752$ eV) e do Rh ($E_{ad} = -1,797$ eV) em GP está completamente correlacionada com a intensidade apontada pela energia de adsorção (ver Figura 27). No entanto, divergem quanto a energia de distorção do GP e configuram o maior e menor valor entre todos os átomos metálicos adsorvidos. Assim, a perda de estabilidade é maior com a adsorção da Pt (0,327 eV) e menor com a adsorção do Rh (0,043 eV). Para os demais MTs, a maior facilidade de interação e a maior magnitude da energia de adsorção segue a partir do Ni, Pd, Ir e Co. Em ordem crescente da energia de distorção do GP encontramos a sequência de Ni, Co, Pd e Ir.

Figura 27 – Propriedades energéticas da adsorção dos MTs em GP, h-BN ou GMV: Energia de distorção ($\Delta E_{dis}^{suporte}$), energia de interação (E_{int}) e energia de adsorção (E_{ad}).



Fonte: próprio autor.

Figura 28 – Propriedades estruturais da adsorção dos MTs em GP, h-BN ou GMV: número de coordenação efetivo dos suportes (ECN^*), variação do ECN (ΔECN), comprimento médio de ligação dos suportes (d_{av}^*) e variação do d_{av} (Δd_{av}).



Fonte: próprio autor.

Agora, quando usamos o h-BN como suporte, encontramos que a intensidade na energia de interação é maior para o átomo de Pt, com valor de -1,953 eV e, portanto, tem a maior magnitude de energia de adsorção com -1,737 eV, fazendo com que a energia

de distorção do h-BN seja a maior para esse metal (próxima a do sistema com Ir). Em contrapartida, a adsorção do Co em sítio *hollow* do h-BN mostra a menor interação ($E_{int} = -0,526$ eV) entre os demais átomos metálicos, conseqüentemente, a menor intensidade na energia de adsorção (-0,508 eV) e menor perda de estabilidade do h-BN ($\Delta E_{dis}^{suporte} = 0,018$ eV). Como mostra a Figura 27, a seqüência crescente para a intensidade da energia de interação segue para os átomos de Ir, Pd, Ni e Rh. De forma semelhante para a magnitude de energia de adsorção, temos a seqüência com o Ir, Ni, Pd e Rh, enquanto que a energia de distorção do h-BN aumenta a partir da seqüência com Pd, Ni, Rh e Ir.

Para o GMV como suporte a interação é mais facilmente estabelecida para o átomo de Ir ($E_{int} = -10,412$ eV), por conseguinte, há uma mais intensa adsorção desse átomo no GMV quando comparado com os demais MTs, como mostra a maior magnitude da energia de adsorção de -9,111 eV, implicando também em uma maior energia de distorção de 1,301 eV, caracterizando a maior perda de estabilidade (ver Figura 27). Já a adsorção de Pd mostra a menor interação ($E_{int} = -6,342$ eV) em comparação com a adsorção dos demais metais em GMV e, conseqüentemente, menor magnitude na energia de adsorção, com o valor de -5,485 eV. Considerando os outros MTs, encontramos que a intensidade da energia de interação e, conseqüentemente, da energia de adsorção segue a partir do Rh, Co, Pt e Ni, como mostrado claramente na Figura 27. A energia de distorção do GMV segue a ordem de crescimento com o Ni, Pd, Co, Pt e Rh.

Obtivemos uma importante característica quando observamos o comportamento da adsorção para cada MT específico alterando o suporte. Para qualquer um dos metais o GMV é o suporte que fornece uma maior interação, garantindo uma maior magnitude na energia de adsorção, como é destacado pelos picos no gráfico da Figura 27. No entanto, o GMV é o suporte que tem a maior perda de estabilidade devido às distorções decorrentes da interação com o MT. Isso acontece devido a maior reatividade do suporte de GMV criada pela remoção de um único átomo de carbono da rede. Cada um dos MTs são, então, totalmente incorporados na vacância, caracterizando a situação de ancoragem do MT no suporte. O GP supera o suporte de h-BN e mostra para cada MT uma maior interação e magnitude da energia de adsorção.

Na Figura 28 verificamos que a estrutura dos suportes não são alteradas significativamente com as adsorções dos MTs. O ΔECN mostra que para o GMV o ECN obtido após a adsorção de qualquer MT é maior em relação ao GMV livre (sem adsorção) em 0,169 %, em conseqüência da incorporação do MT. Para o GP e h-BN a pequena variação só acontece para a adsorção do Ir e Pt, onde o ECN é menor em relação aos suportes livres em 0,033 %. Já o Δd_{av} mostra uma oscilação para o GMV onde as adsorções de Co, Rh e Ir contribuem para um d_{av} em torno de 0,140 % e Ni, Pd e Pt em torno de 0,210 % menores do que quando livre de adsorção. O GP tem a maior variação do d_{av} , isto é, 0,070 % após a adsorção do Pd, Ir e Pt em relação ao suporte sem adsorção. Já o h-BN não teve

d_{av} alterado após a adsorção dos MTs. Essa análise estrutural tem grande relevância ao evidenciar que o suporte não sofre grandes distorções estruturais a ponto de comprometer seu papel de suporte aos MTs em possíveis aplicações como SACs.

3.9.1 Propriedades eletrônicas

Para buscar o entendimento sobre o comportamento eletrônico das interações provenientes dos MTs adsorvidos em GP, h-BN e GMV, calculamos a densidade de estados (DOS, do inglês *Density of States*), a população Hamiltoniana projetada dos orbitais cristalinos (pCOHP, do inglês *Projected Crystal Orbital Hamilton Population*), a carga e o índice de hibridização entre os estados s, p e d.

3.9.1.1 DOS e pCOHP

Os resultados para a DOS e a pCOHP foram obtidos através do programa chamado Lobster (*Local-Orbital Basis Suite Towards Electronic-Structure Reconstruction*) (NELSON et al., 2020) que faz uma investigação das ligações químicas baseada na estrutura eletrônica dos sistemas calculados através do VASP. É um programa controlado por um arquivo chamado *lobster.in*, no qual deve-se especificar o intervalo de energias com relação ao nível de Fermi, os orbitais de valência por elemento e os pares de átomos em interação.

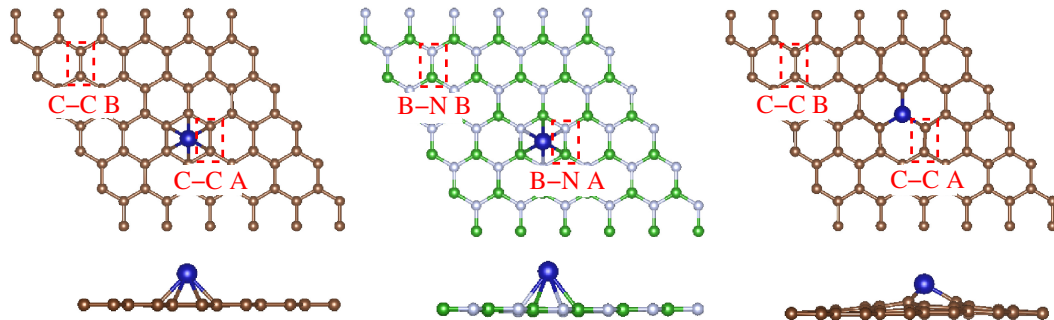
A DOS fornece informações da estrutura eletrônica dos sistemas, sendo que através de sua representação pode-se identificar o número de estados disponíveis para um elétron em um sistema em relação ao nível de Fermi. Nesse sentido, as reações químicas, por exemplo, podem ocorrer quando orbitais semipreenchidos ou vazios, como também de baixa energia, são acessíveis. Já a pCOHP consiste em um ferramental teórico de detecção de ligações químicas usado no estudo de sólidos (sejam eles cristalinos ou amorfos), nanoestruturas e (até mesmo) moléculas. Nessa análise realiza-se um particionamento da energia da estrutura de banda em interações de pares de orbitais, ou seja, é uma densidade de estados ponderada por ligação entre um par de átomos adjacentes. Assim, pode-se construir um indicativo de ligação no sistema estudado através da densidade de estados ponderada pela população de sobreposição ou pelos elementos correspondentes do Hamiltoniano. No presente trabalho, estaremos interessados no último caso (COHP). Os valores positivos para a população de sobreposição positiva ocorrem devido às interações ligantes e os valores negativos por conta das interações antiligantes. Dessa forma, a estrutura de bandas é particionada energeticamente em contribuições ligantes, não-ligantes e antiligantes.

Para o caso de uma molécula de hidrogênio (H_2), por exemplo, o estado ligante é caracterizado por uma população de sobreposição positiva, com o correspondente elemento externo do hamiltoniano (*hopping term*) sendo negativo, já que a molécula H_2 diminui sua energia quando da formação da ligação H-H. Logo, as interações antiligantes exibem elementos externos do hamiltoniano que são positivos. Por isso, nossos gráficos de pCOHP

serão na verdade diagramatizados como -pCOHP, para que tenhamos estado ligantes positivos e estados antiligantes negativos.

Nas Figuras 30, 31 e 32 estão os resultados que encontramos para DOS e pCOHP dos sistemas mais estáveis de MTs/GP, MTs/h-BN e MTs/GMV, respectivamente. As análises de DOS são realizadas em termos da DOS total (TDOS, do inglês Total Density of States) de cada sistema, assim como, a DOS local sobre os átomos constituintes do substrato e a DOS local sobre o MT em questão, com a energia de Fermi estando delineada sempre em 0 eV. Já as análises de pCOHP são realizadas para os pares de interação MT-substrato, substrato-substrato em região distante do MT e substrato-substrato em região próxima do MT. Para auxiliar nas legendas e interpretação das informações construímos a Figura 29 com a representação das ligações C-C próximas do MT (C-C A) e distantes (C-C B), além das ligações B-N próximas do MT (B-N A) e distantes (B-N B), ou seja, nessa figura a letra "A" representa a proximidade da ligação ao MT, enquanto que a letra "B" representa que a ligação está afastada do MT.

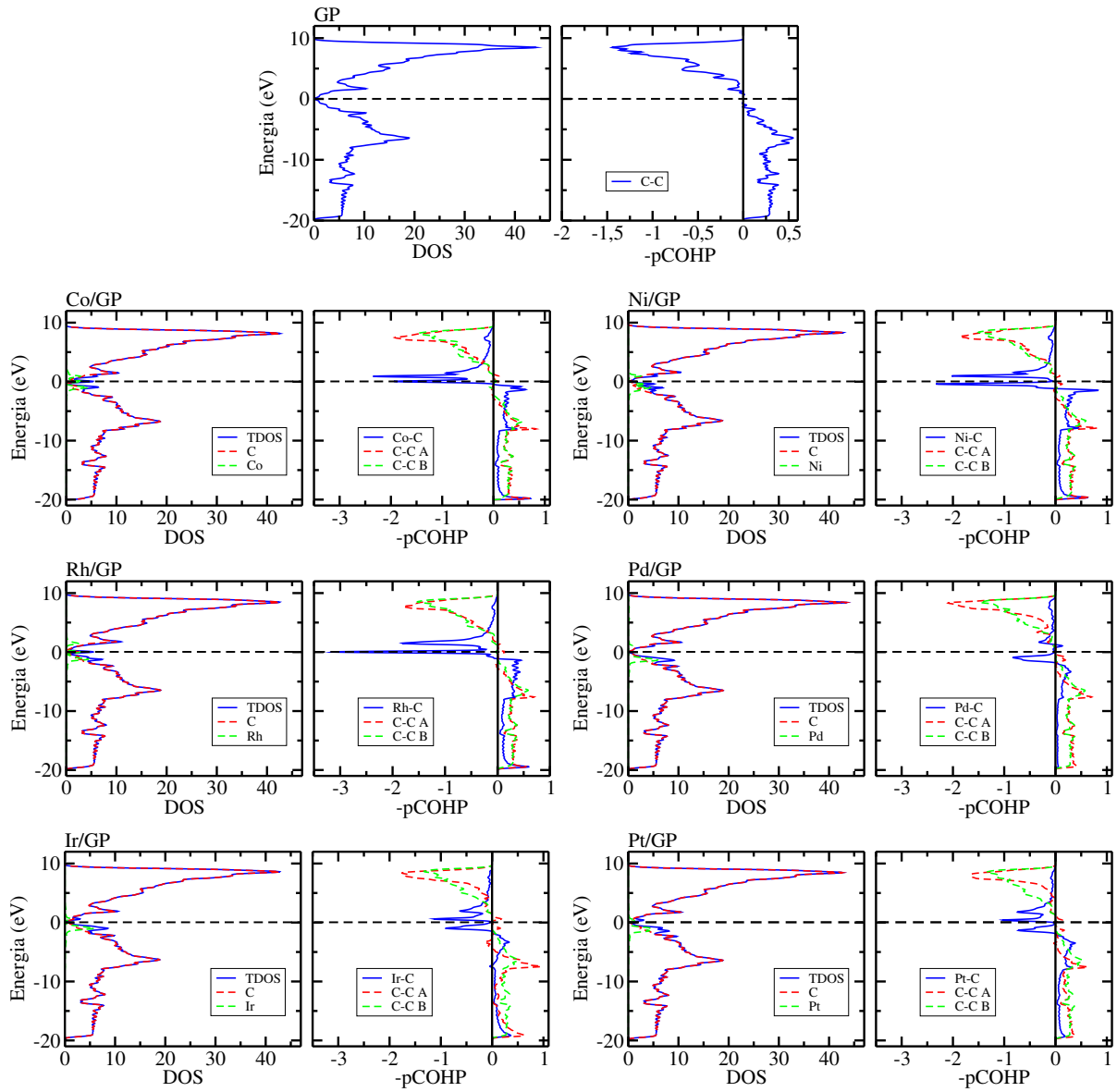
Figura 29 – Representação das ligações C-C e B-N próximas do MT (C-C A e B-N A) e distantes do MT (C-C B e B-N B).



Fonte: próprio autor.

Na parte superior da Figura 30 destacamos somente a DOS e a pCOHP do GP, para referência e comparação posterior com os casos onde temos o MT adsorvido. A DOS para esse suporte é assimétrica e possui dois picos em torno de 9 eV (na banda de condução) e -7 eV (na banda de valência), no entanto, próxima à energia de Fermi a DOS diminui progressivamente, tendo as bandas de condução e valência se encontrando em um único ponto, denominado de ponto de Dirac. Não existe uma separação total entre os estados ao mesmo tempo em que há o desaparecimento da DOS, logo, o grafeno é um semimetal, um semiconductor de *bandgap* zero. Encontramos também pela análise de pCOHP a caracterização típica das ligações C-C que constituem a rede hexagonal. Verificamos que na região de valência há total predomínio do caráter ligante referente à C-C. Isso mostra mais uma vez a natureza estável da rede do grafeno dada suas ligações covalentes σ entre carbonos no plano e o orbital p perpendicular, o qual fica disponível para a formação de ligações π .

Figura 30 – DOS e pCOHP do GP e MTs/GP. O A nas legendas corresponde a ligação entre átomos próximos e B entre átomos distantes da adsorção do MT. Já a linha tracejada na horizontal indica a energia de Fermi localizada em 0 eV.



Fonte: próprio autor.

Para uma análise de possíveis alterações nas propriedades eletrônicas do GP devido à adsorção dos MTs no GP, realizamos o cálculo da DOS relacionada a formação desses sistemas combinados. A Figura 30 mostra a DOS total para o sistema MT/GP, para a contribuição do GP e para o respectivo átomo de MT. Quando comparamos a DOS total do GP com as do MT/GP (em azul nos gráficos à esquerda) verificamos claramente os efeitos eletrônicos nos sistemas combinados. A TDOS permanece similar para todos os casos MT/GP em relação ao GP longe da energia de Fermi, com a diferença de surgirem agora contribuições de estados eletrônicos na região do nível de Fermi que são provenientes do MT em interação com o suporte. Assim, a adsorção dos MTs no GP promove trocas

de carga que levam a uma aproximação da DOS em relação ao nível de Fermi. Essa aproximação é atribuída exclusivamente aos MTs, como mostra a DOS desses átomos quando em interação (em verde nos gráficos à esquerda) e, olhando somente para os carbonos (em vermelho nos gráficos à esquerda) existe o mesmo comportamento do suporte de GP.

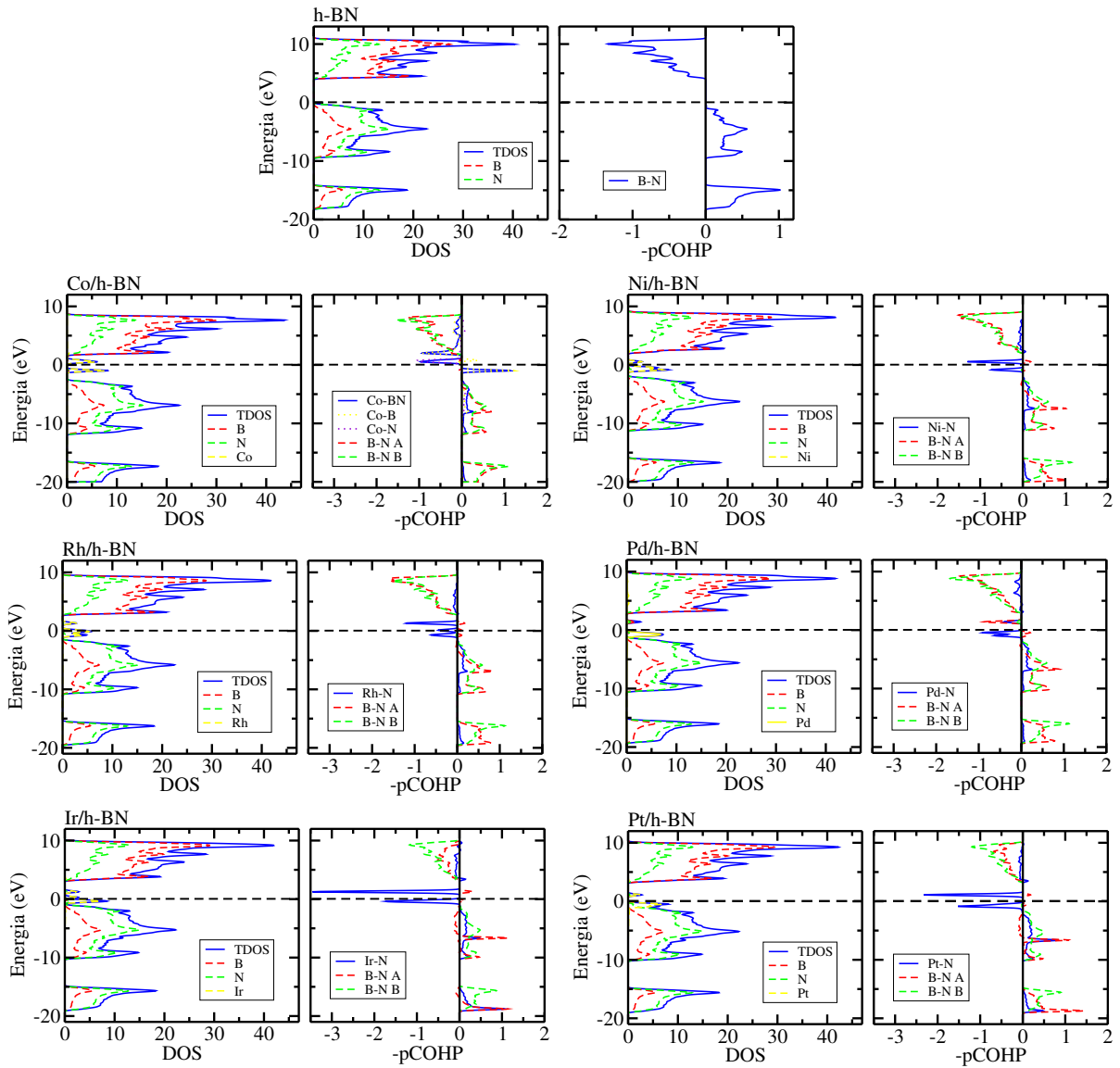
Os sistemas formados pela adsorção do Co, Ni e Rh sobre GP, os quais possuem o sítio preferencial de adsorção *hollow* exibem uma TDOS na região do nível de Fermi. Enquanto que os sistemas formados pela adsorção do Pd, Ir e Pt sobre GP, os quais possuem o sítio preferencial de adsorção *bridge*, exibem uma TDOS levemente mais afastada do nível de Fermi. Portanto, existe essa aproximação em relação ao nível de Fermi devido a interação dos MTs no GP, que torna os sistemas mais reativos. Para analisar o caráter das ligações decorrentes dessas interações, nos gráficos da Figura 30 (lado direito) temos a análise de pCOHP, a qual mostra como fica a ligação dos MTs no GP (em azul nos gráficos à direita), dos C-C próximos a interação (em vermelho nos gráficos à direita) e C-C afastados da interação (em verde nos gráficos à direita).

As contribuições ligante e antiligante provenientes das ligações C-C próximas e afastadas da adsorção do MT apresentam um comportamento bastante similar (em média) ao da ligação C-C do suporte de GP, com interação ligante mais acentuada abaixo do nível de Fermi. Com isso, a adsorção dos MTs não afetam significativamente essas ligações e, conseqüentemente, a estabilidade dos suportes. O resultado para as características das ligações dos MTs no GP mostra que o nível de Fermi fica na região antiligante, preservando o caráter ferromagnético dos MTs em questão. Na adsorção do Co, Ni e Rh em GP existem picos acentuados do pCOHP, os quais se relacionam com a preferência de adsorção em sítio *hollow*. O que verificamos em cada uma dessas adsorções são partes do maior pico configurando estados antiligantes no nível de Fermi, no entanto, muito próximo e abaixo do nível de Fermi já observa-se (em menor intensidade) estados ligantes. Já para Pd, Ir e Pt em GP, observam-se picos menos acentuados do pCOHP no nível de Fermi, os quais estão relacionados à preferência de adsorção em sítio *bridge*. Nessas adsorções, abaixo do nível de Fermi existem ainda estados antiligantes com a respectiva diminuição dos estados ligantes.

A Figura 31 tem na sua parte superior gráficos com a DOS (gráfico à esquerda) e a pCOHP (gráfico à direita) apenas do suporte h-BN, para referência e comparação posterior com os casos com MT adsorvido. Temos nessa figura a DOS total do h-BN (em azul) e as contribuições relacionadas ao átomo de B (em vermelho) como também ao átomo de N (em verde). A DOS total desse suporte mostra duas regiões bem definidas que correspondem a região de valência, menos acentuada, e de condução, mais acentuadas. Entre a região de valência e de condução a DOS é completamente nula, havendo uma lacuna entre esses estados que os separam totalmente com valores de aproximadamente 4,7

eV. Esse resultado confirma que o suporte de h-BN é caracterizado como um isolante com *gap* de $\sim 4,7$ eV. Olhando abaixo do nível de Fermi, a DOS tem contribuição majoritária proveniente principalmente de orbitais do átomo de N, enquanto que acima do nível de Fermi as contribuições dominantes provêm dos orbitais do átomo de B. As análises de pCOHP apresentam as características das ligações B-N que constituem a rede hexagonal. Constatamos que a região de valência é constituída pela presença de estados ligantes populados correspondente a ligação B-N. Assim, as ligações entre átomos de B e N definem uma natureza estável na composição da rede do h-BN, similar ao que ocorre no GP.

Figura 31 – DOS e pCOHP do h-BN e MTs/h-BN. O A nas legendas corresponde a ligação entre átomos próximos e B entre átomos distantes da adsorção do MT. Já a linha tracejada na horizontal indica a energia de Fermi localizada em 0 eV.



Fonte: próprio autor.

Fazendo um estudo das alterações nas propriedades eletrônicas em consequência da adsorção dos MTs no h-BN obtivemos a DOS (gráficos à esquerda) que é mostrada na

Figura 31, onde explicitamos a DOS total do sistema MT/h-BN (em azul), da contribuição dos átomos de B (em vermelho), dos átomos de N (em verde) e do MT (em amarelo). Os efeitos eletrônicos devido a adsorção dos MTs podem ser notados em uma comparação direta da DOS total do h-BN com a dos sistemas MT/h-BN. Observamos o surgimento de contribuições de DOS (níveis de energia) na região antes dada apenas pelo *gap* do sistema h-BN. Conforme a Figura 31, a adsorção do MT no h-BN induz também uma pequena DOS nas regiões de valência e condução nas proximidades do nível de Fermi. Dessa forma, o *gap* entre a valência e a condução é reduzido e, esses efeitos eletrônicos, como mostra a DOS específica do MT em interação, ocorrem por conta da adsorção.

Observamos que, exceto às novas contribuições de DOS no *gap* providas dos MTs, a TDOS do substrato h-BN (curva em azul) é conservada para as configurações MT/h-BN. Consequentemente, temos também que a principal contribuição para a DOS abaixo do nível de Fermi de todos os sistemas formados pelo MT/h-BN é atribuída ao átomo de N. Isso reflete no sítio preferencial de adsorção *top* em N, com exceção do Co que prefere sítio *hollow* (lembrando aqui que a configuração *top* em N para Co/h-BN é apenas $\sim 0,07$ eV menos estável). Dessa forma, o surgimento de níveis de energia próximos ao nível de Fermi são atribuídos a adsorção dos MTs no h-BN o que, por sua vez, aumenta a reatividade do suporte. Os resultados da análise de pCOHP são apresentados na Figura 31 (gráficos à direita) mostrando as configurações das ligações dos MTs no h-BN (em azul), dos B-N próximos a interação (em vermelho) e dos B-N distantes da interação (em verde). Para o caso da adsorção do Co, na legenda temos Co-BN que indica a ligação do Co com seis átomos, sendo três de B e três de N, Co-B indicando a ligação do Co com três B (em amarelo, tracejado) e Co-N indicando a ligação do Co com três N (em azul, tracejado).

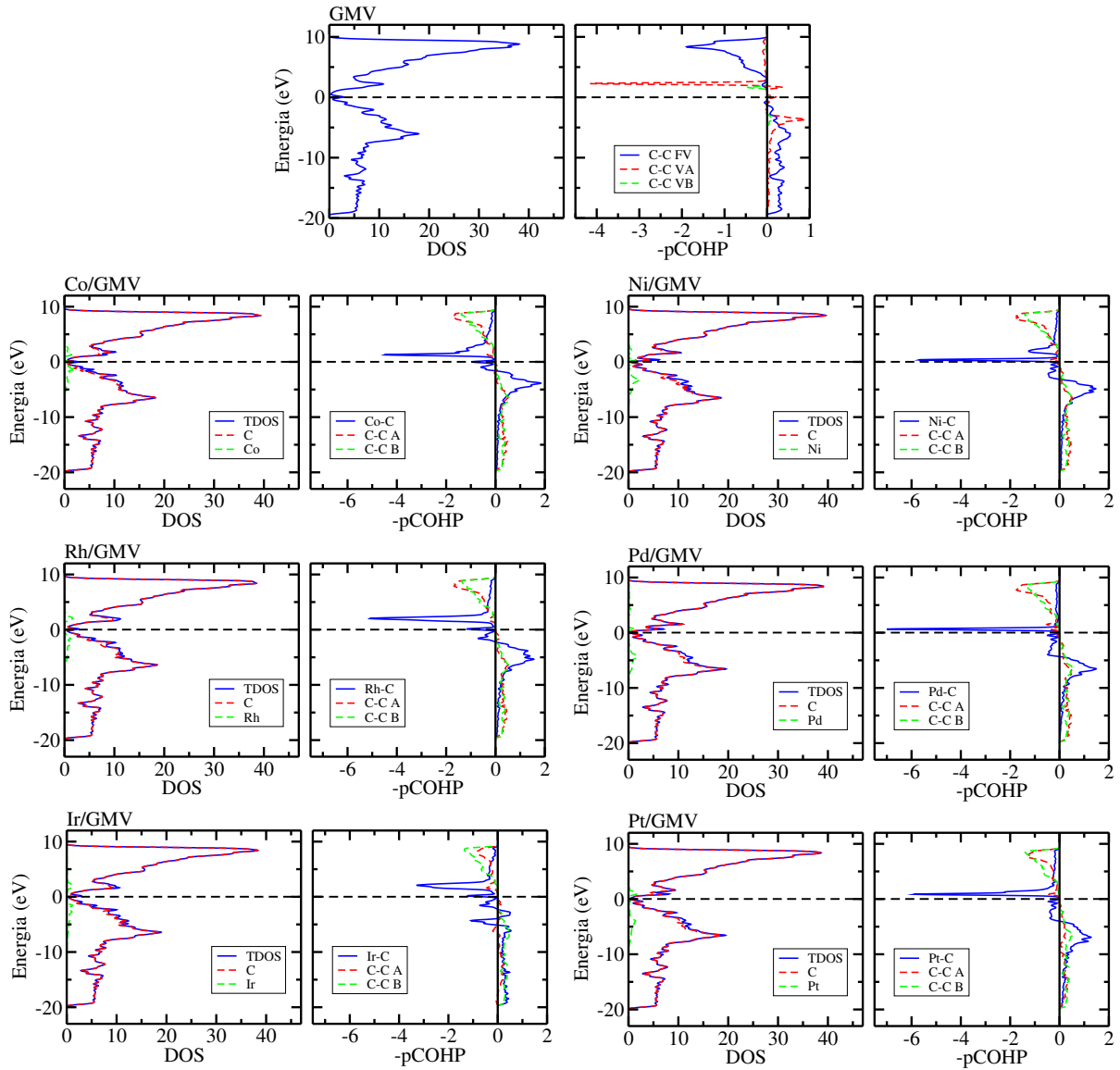
A ligação B-N distante da adsorção do MT é caracterizada como ligante abaixo do nível de Fermi, semelhante à ligação B-N do suporte de h-BN. A ligação B-N próxima da adsorção sofre leves alterações, sendo também ligante, com estados antiligantes abaixo do nível de Fermi para as adsorções de Ir ou Pt. A adsorção do Co não vai afetar consideravelmente essas ligações e a estabilidade do suporte, assim como para Ir e Pt que podem possuir essa mínima capacidade, uma vez que os estados ligantes ainda se sobressaem. Quanto ao caráter das ligações dos MTs no h-BN verificamos que o nível de Fermi está na região antiligante para todos os MTs, exceto para Co/h-BN, onde observamos a presença de caráter ligante na região de valência logo abaixo o nível de Fermi. Assim, nas ligações Co-B e Co-N observa-se que a maior contribuição para esse resultado é associado a ligação do Co aos três átomos de B. A adsorção do Co em h-BN é a única dentre os MTs com estados totalmente ligantes abaixo do nível de Fermi e sítio preferencial *hollow*. Os outros MTs quando adsorvidos possuem um pico da pCOHP antiligante abaixo do nível de Fermi, diminuindo contribuições ligantes, onde a intensidade é maior quando o MT é Ir ou Pt.

Conforme mostra a parte superior da Figura 32, temos a DOS (gráfico à esquerda) e a pCOHP (gráfico à direita) do GMV sem interação com MT, para referência e comparação posterior com os casos MT/GMV. Similar ao GP, a DOS é assimétrica e constitui-se de um pico mais expressivo em torno de 9 eV na região de condução e outro pico menos saliente em -7 eV na região de valência. Diferente do GP, há uma bifurcação do pico da banda de condução em um pico menor próximo ao nível de Fermi que ocorre devido a vacância quebrar a simetria da DOS nessa região (em comparação ao GP), mas ainda, induzindo o ponto de Dirac acima do nível de Fermi. Dessa forma, para o GMV teremos o aumento da reatividade do substrato induzida não somente pela adsorção dos MTs, mas também, pela própria vacância. Os resultados da análise de pCOHP no topo da Figura 32 (somente para o substrato GMV) apresentam o caráter das ligações C-C fora da vacância (em azul), C-C dos dois carbonos mais próximos que formam a vacância (em vermelho) e C-C do carbono mais distante que forma a vacância com um dos dois mais próximos. Observamos que a região de valência é composta predominantemente por estados ligantes populados. No caso do C-C FV que podemos comparar com a ligação C-C do GP, existe um pico mínimo de pCOHP antiligante, o que antes não era visto. Isso pode ser explicado pela característica de ligação apresentada pelos dois carbonos mais próximos, que acaba influenciando na reatividade do suporte.

As possíveis alterações nas propriedades eletrônicas resultantes da adsorção dos MTs no GMV são postas em análise com informações fornecidas pela DOS na Figura 32, onde apresenta-se a TDOS (gráficos à esquerda) dos sistemas MT/GMV (em azul), das contribuições dos átomos de C (em vermelho) e do MT (em verde). Realizando uma comparação da DOS total do GMV com a dos sistemas MT/GMV não há grandes efeitos eletrônicos observados quando temos Co, Rh e Ir. Basicamente o que acontece é um aumento mínimo na DOS da região do nível de Fermi. Com a adsorção do Ni, Pd e Pt os estados eletrônicos são deslocados no nível de Fermi fazendo com que a DOS seja nula. A DOS referente a contribuição dos átomos de C é praticamente não alterada para o Co, Rh e Ir daquilo que se observa no suporte de GMV e, a DOS dos MTs são as contribuições responsáveis pelo pequeno aumento.

Em todas as interações decorrentes da adsorção de qualquer MT no GMV os átomos metálicos ficaram incorporados na vacância, onde ao mesmo tempo verificamos uma TDOS bastante semelhante entre os sistemas com Co, Rh e Ir, e os sistemas com Ni, Pd e Pt. O primeiro grupo de metais tem DOS na região de Fermi e formam um conjunto de sistemas reativo e com maior intensidade na energia de adsorção. O segundo grupo de metais tem esse deslocamento na DOS da região de Fermi e formam sistemas menos reativos e com menor intensidade na energia de adsorção. Um estudo das características das ligações dos sistemas combinados é apresentado na Figura 32 (gráficos à direita) com o pCOHP sendo usado para identificar como ficam as ligações dos MTs no GMV (em azul), dos C-C próximos ao átomo metálico (em vermelho) e C-C distantes desse átomo (em verde).

Figura 32 – DOS e pCOHP do GMV e MTs/GMV. O A nas legendas corresponde a ligação entre átomos próximos e B entre átomos distantes da adsorção do MT. A ligação C-C fora da vacância é C-C FV, entre os dois átomos mais próximos da vacância é C-C VA e entre o átomo mais distante que constitui a vacância com um dos outros dois é C-C VB. Já a linha tracejada na horizontal indica a energia de Fermi localizada em 0 eV.



Fonte: próprio autor.

A ligação C-C distante da interação do átomo metálico mostra semelhança ao da ligação C-C do GP, com interação ligante abaixo do nível de Fermi. Enquanto que a ligação C-C próxima a interação com o metal segue o mesmo caminho, mas apresenta alguns pontos de pCOHP de interações antiligantes. Portanto, a incorporação dos MTs modifica levemente essas ligações, gerando mais estabilidade para o suporte. Já o resultado para as características das ligações dos MTs no GMV mostra que o nível de Fermi fica localizado na região antiligante. Com a incorporação do Co e Rh em GMV existe um pequeno pico

de pCOHP na região próxima ao nível de Fermi de estados antiligantes, mas a maior parte na região de valência são estados ligantes. Já com a incorporação de Ir, Ni, Pd e Pt em GMV, existem mais estados antiligantes populados, o que diminui as contribuições ligantes quando comparamos com os outros metais.

3.9.1.2 Análise de carga e índice de hibridização

Realizamos também a análise de população de cargas através da decomposição do sistema em seus átomos separadamente. A análise de carga desenvolvida neste trabalho utiliza a análise de população de Bader (BADER, 1990) a partir dos cálculos obtidos pelo VASP. Utilizamos o programa *bader* (YU; TRINKLE, 2011) para fazer a análise de carga em uma grade de densidade que gera a carga total associada a cada átomo.

Na análise de Bader a definição de átomo é baseado na densidade de carga eletrônica, uma vez que a densidade atinge um mínimo entre os átomos, sendo esse o ponto adotado para a sua separação. A análise de carga, então, pode ser realizada com a carga incluída no volume de Bader, que associa a região em torno do átomo, sendo uma boa aproximação da carga eletrônica total de um átomo. Assim, temos que a população total eletrônica de um átomo no sistema é calculado pela integração da densidade de carga no volume de Bader, ou seja, $N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\vec{r}$. A partir da população total, podemos obter a carga eletrônica líquida, ou seja, a carga de Bader (Q_{ef}) considerando a diferença com o número de elétrons de valência do átomo (Z_{Ω}), sendo $Q_{ef} = Z_{\Omega} - N(\Omega)$. Dessa forma, $Q_{ef} > 0$ indica um sistema catiônico (que doa carga) e $Q_{ef} < 0$ indica um sistema aniônico (que recebe carga).

Os resultados para a carga dos suportes de GP, h-BN e GMV, bem como dos sistemas combinados com os MTs estão contidos na Tabela 24. A carga contida nas colunas C_a , B_a e N_a especificam a média da carga dos átomos de carbono, boro e nitrogênio, respectivamente, envolvidos na interação com o metal. O valor da carga para cada um dos átomos de carbono, boro e nitrogênio envolvidos diretamente na interação estão nas colunas C_{a_n} , B_{a_n} e N_{a_n} , respectivamente. Nas colunas C_b , B_b e N_b estão as médias das cargas de todos os átomos de carbono, boro e nitrogênio, respectivamente, não envolvidos diretamente na interação com o átomo metálico. Já a carga contida nas colunas MT são dos respectivos átomos metálicos quando adsorvidos nos diferentes suportes. Analisando primeiro a média das cargas do GP, h-BN e GMV livre de interação, encontramos que os valores são nulos, como era esperado e concordando com a estabilidade mostrada nos estudos da DOS e os estados ligantes apontados pela pCOHP.

Para que a Tabela 24 fosse mais facilmente interpretada, construímos a Figura 33 reunindo todos os valores obtidos das cargas referente aos sistemas combinados. No caso dos sistemas MT/GP, salvo algumas poucas exceções, os carbonos envolvidos na interação apresentam cargas positivas (catiônicos), enquanto os não envolvidos possuem

cargas próximas de zero, assim como todo o suporte de GP. Por outro lado, todos os MTs apresentam carga negativa (aniônicos), o que mostra essa facilidade de interação entre MTs e GP. Esses resultados indicam que os MTs recebem carga do GP, fato que está atrelado a maior eletronegatividade do carbono. E a partir do aumento do número atômico do MT a quantidade de carga transferida diminui. Verificamos a distribuição de carga eletrônica e identificamos onde há maior concentração de elétrons. Assim, conhecemos a polaridade do sistema combinado, ou seja, carga positiva para os MTs e negativa para o suporte, além da reatividade que aumenta com a diminuição da transferência de carga.

Tabela 24 – Carga dos átomos que constituem os sistemas: GP, h-BN, GMV e combinados com a adsorção dos MTs. A carga do átomo ou a média das cargas dos átomos de C, B e N envolvidos diretamente na adsorção do MT (C_a , B_a e N_a), a média das cargas dos átomos de C, B e N que não estão envolvidos diretamente na adsorção do MT (C_b , B_b e N_b), a carga de cada átomo envolvido diretamente na adsorção do MT (C_{a_n} , B_{a_n} e N_{a_n}) e a carga dos MTs (MT).

Q_{ef} (e)									
GP (0)									
MT	C_a	C_{a_1}	C_{a_2}	C_{a_3}	C_{a_4}	C_{a_5}	C_{a_6}	C_b	MT
Co	0,118	0,086	0,211	0,062	0,059	0,236	0,055	$-1,9 \times 10^{-3}$	-0,582
Ni	0,081	-0,027	0,073	0,198	0,202	-0,041	0,080	$-2,6 \times 10^{-4}$	-0,467
Rh	0,055	-0,040	0,043	0,171	0,174	-0,068	0,053	$-5,8 \times 10^{-4}$	-0,294
Pd	0,046	-0,030	0,121	-	-	-	-	$1,3 \times 10^{-3}$	-0,182
Ir	0,038	0,092	-0,016	-	-	-	-	$-5,5 \times 10^{-5}$	-0,072
Pt	-0,004	0,062	-0,071	-	-	-	-	$2,6 \times 10^{-4}$	-0,010

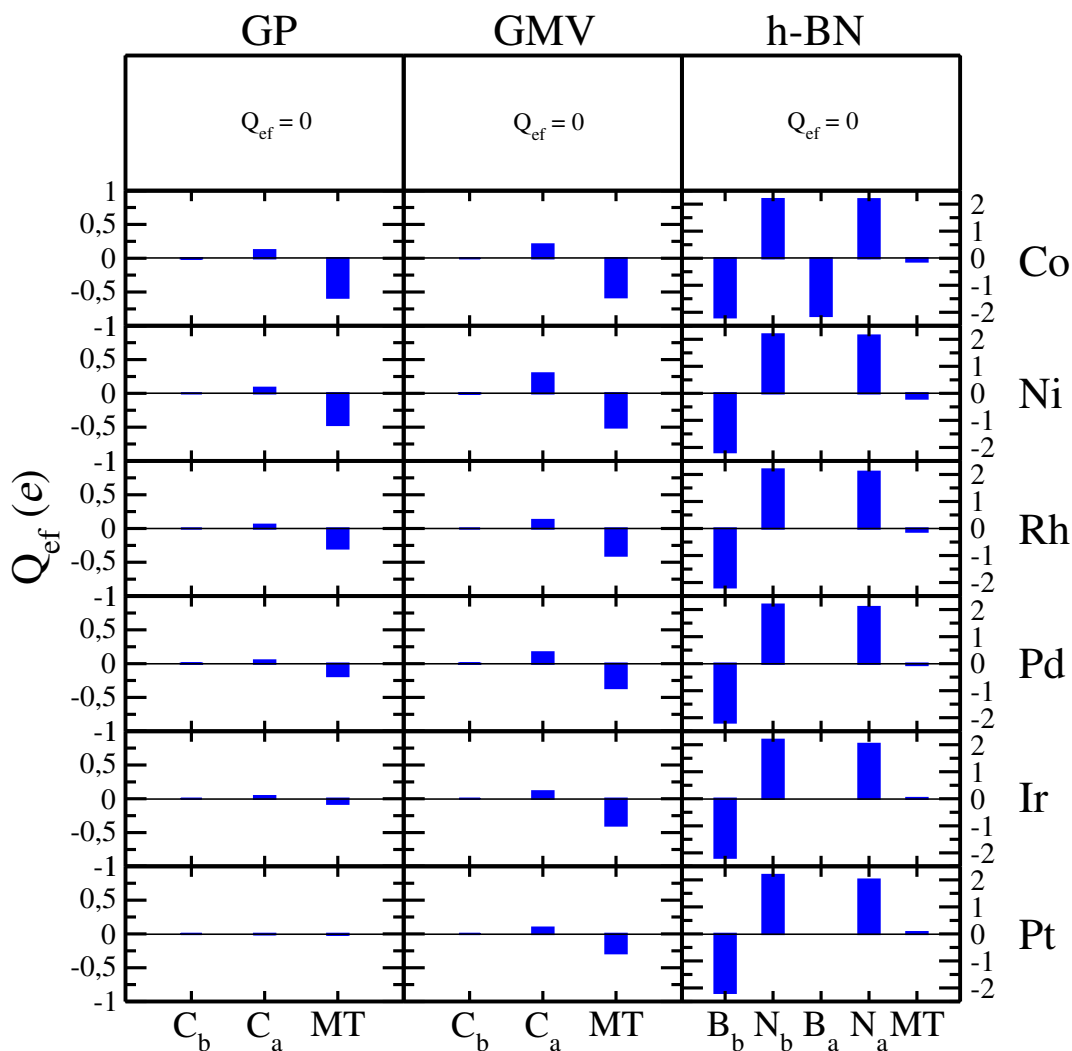
h-BN (0)											
MT	B_a	B_{a_1}	B_{a_2}	B_{a_3}	B_b	N_a	N_{a_1}	N_{a_2}	N_{a_3}	N_b	MT
Co	-2,132	-2,136	-2,129	-2,130	-2,183	2,180	2,180	2,179	2,180	2,182	-0,118
Ni	-	-	-	-	-2,173	2,137	-	-	-	2,180	-0,189
Rh	-	-	-	-	-2,175	2,096	-	-	-	2,181	-0,113
Pd	-	-	-	-	-2,176	2,090	-	-	-	2,180	-0,049
Ir	-	-	-	-	-2,175	2,028	-	-	-	2,179	0,026
Pt	-	-	-	-	-2,177	2,006	-	-	-	2,180	0,061

GMV (0)						
MT	C_a	C_{a_1}	C_{a_2}	C_{a_3}	C_b	MT
Co	0,203	0,205	0,195	0,207	$-4,7 \times 10^{-4}$	-0,576
Ni	0,195	0,224	0,149	0,214	$-1,2 \times 10^{-3}$	-0,504
Rh	0,124	0,138	0,117	0,116	$4,1 \times 10^{-4}$	-0,399
Pd	0,166	0,154	0,177	0,166	$-2,0 \times 10^{-3}$	-0,360
Ir	0,109	0,106	0,175	0,045	$1,0 \times 10^{-3}$	-0,394
Pt	0,092	0,075	0,142	0,058	$1,5 \times 10^{-4}$	-0,285

Conforme mostra a Figura 33, os resultados das cargas dos sistemas MT/GP são bem semelhantes ao dos MT/GMV. Todos os carbonos envolvidos diretamente na interação têm carga positiva, enquanto o conjunto de todos os outros carbonos possuem carga próxima de zero, como a do próprio GMV. Já os MTs têm carga negativa, fato que

explica a interação entre MTs e GMV. Assim como no GP, há transferência de carga do suporte GMV para os MTs, seguindo a tendência de maior eletronegatividade do carbono. A diferença entre os suportes GP e GMV está na maior transferência de carga quando utilizamos o GMV, comparando cada MT.

Figura 33 – Carga dos átomos que constituem os sistemas: GP, h-BN, GMV e combinados com a adsorção dos MTs. Os valores de carga do lado esquerdo são referentes a MTs/(GP ou GMV) e no lado direito correspondem a MTs/h-BN.



Fonte: próprio autor.

Para a análise de carga levando em conta os sistemas com h-BN, precisamos considerar o caso do sistema Co/h-BN, com adsorção em sítio *hollow*, e os demais MTs/h-BN (adsorção em sítio *top* no N), já que temos diferentes quantidades de átomos do suporte envolvidos na interação com os metais. Os resultados para o sistema Co/h-BN indicam que os átomos de B envolvidos na interação com o Co têm cargas negativas e os átomos de N cargas positivas, conforme mostra a Figura 33. O balanço de carga envolvido entre os átomos de B e N envolvidos na interação com o Co resulta em uma carga catiônica, o que leva o Co a ser aniônico (recebendo carga do substrato). Para os demais

sistemas MT/h-BN, na qual a adsorção é *top* no N, verificamos que a carga do N envolvido diretamente na ligação é positiva. E a carga do Ni, Rh, Pd é negativa, enquanto que a do Ir e Pt é positiva. Este resultado corrobora com a pCOHP, indicando contribuições antiligantes mais significantes para os sistemas com Ir ou Pt. Assim, os átomos de Co, Ni, Rh e Pd recebem carga do h-BN, o que está associado a maior eletronegatividade do átomo de nitrogênio em comparação ao boro ou aos MTs. O aumento do número atômico dos MTs também diminui a quantidade de carga transferida. Por fim, verificamos que a carga dos átomos de B e N tem sinais contrários e valores que devem ser analisados aos pares (BN).

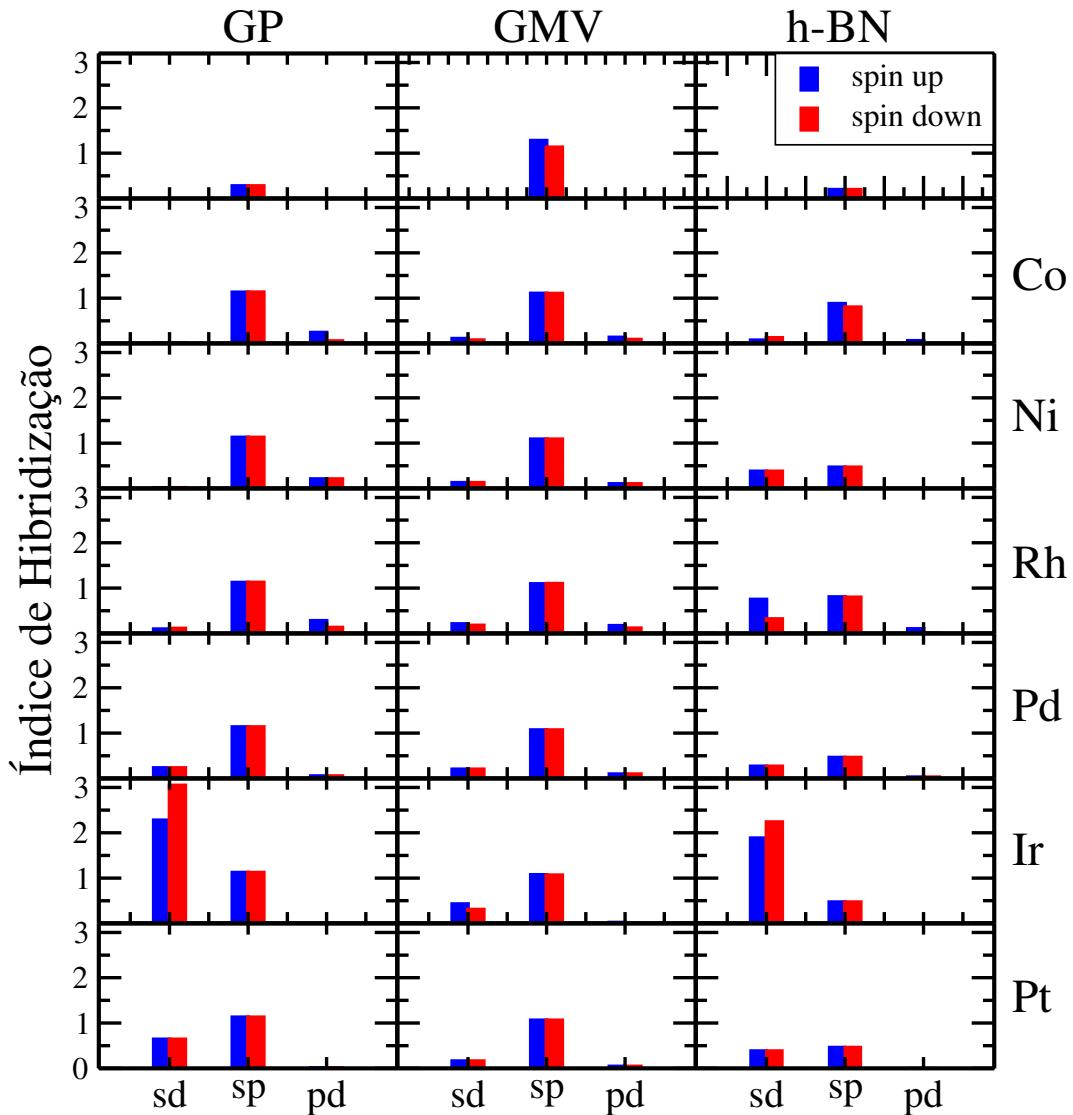
Para completar o estudo das propriedades eletrônicas dos sistemas em interação, calculamos o índice de hibridização e esses resultados são apresentados na Figura 34. O índice de hibridização (CHANG; CHOU, 2004; WANG; JOHNSON, 2007) foi determinado pela soma do produto direto das densidades de estados locais s, p e d, ou seja, as contribuições diferentes de zero ocorrem somente nas regiões em que as densidades de estados locais s, p e d são diferentes de zero. O índice de hibridização é calculado pela adição do número de orbitais híbridos (determinado pelo tipo de geometria adotada pelo sistema) e o número de orbitais puros (determinado pelos átomos presentes no sistema). A hibridização fornece informações sobre a mistura dos orbitais atômicos incompletos do sistema. Neste trabalho fizemos essa verificação para os suportes isolados, como também, para os suportes em interação com os átomos metálicos.

Na Figura 34 verificamos que o índice de hibridização do GP, GMV e h-BN está presente, no caso, contabilizando apenas a hibridização dos orbitais sp. Esse resultado era esperado para o GP e h-BN por apresentarem hibridização sp^2 . A remoção de um único carbono formando o GMV, além de aumentar o índice de hibridização em relação ao GP, modifica a simetria de valores do índice de hibridização quanto a *spin up* e *spin down*, trazendo reatividade para o suporte e diminuindo sua estabilidade. Quando os MTs são adsorvidos em GP nota-se um aumento na hibridização dos orbitais sp que é semelhante e independente do metal em interação. Quando Co, Ni e Rh são adsorvidos em GP, encontramos hibridização dos orbitais pd. No caso do Rh surge também hibridização dos orbitais sd. Com a adsorção do Pd, a hibridização dos orbitais pd diminui dando espaço a um aumento em sd. E a adsorção de Ir e Pt em GP tem uma diminuição praticamente total da hibridização pd dando espaço a sd. Esta característica está relacionada à distribuição eletrônica dos orbitais s e p, influenciando a ocupação dos orbitais d.

Na incorporação dos MTs em GMV há uma modificação na hibridização dos orbitais sp que passam a ser simétricos os valores correspondentes a *spin up* e *spin down*, concordando com o que já havíamos encontrado a respeito da estabilização do GMV com a incorporação dos átomos metálicos e se aproximando do que encontramos para o próprio suporte de GP. Com a incorporação de todos os MTs, com exceção do Ir que

não proporciona hibridização pd, as tendências para o índice de hibridização são muito semelhantes e mostram a hibridização dos orbitais $sp > sd$ devido a interação.

Figura 34 – Índice de hibridização dos sistemas: GP, h-BN, GMV e como suportes para a adsorção dos MTs.



Fonte: próprio autor.

Por fim, com a adsorção dos MTs no h-BN, notamos ainda a importância do índice de hibridização dos orbitais sp, assim como aconteceu no suporte de GP. Aqui, a diferença é que os valores mudam com a mudança do MT adsorvido e para o caso do Co ainda há uma diferença quanto a *spin up* e *spin down*, caracterizando a configuração menos estável. A adsorção de qualquer MT em h-BN mostra maior importância da hibridização dos orbitais sd devido a interação com o átomo metálico. O maior valor do índice de hibridização com a adsorção de MTs tanto em GP quanto em h-BN acontece nos orbitais

sd e com diferenças entre o *spin up* e *spin down*, isso para o átomo de Ir, o que se relaciona diretamente com as configurações de sistemas menos estáveis e com menores magnitudes de energias de adsorção.

4 CONCLUSÕES

No presente trabalho, realizamos um estudo teórico sobre a interação de átomos de metais de transição (MT = Co, Ni, Rh, Pd, Ir e Pt) com materiais bidimensionais como o grafeno (*pristine* e com monovacância) e nitreto de boro hexagonal. Inicialmente, para caracterização estrutural e obtenção de informações relevantes sobre os cálculos do sistema, os resultados obtidos para o Co interagindo com os materiais 2D foram apresentados juntamente com todos os testes e aprofundamentos necessários, enquanto que os demais sistemas formados com os outros MTs foram postos em análise logo na sequência. Levando em conta o objetivo de determinar indicadores teóricos para os melhores candidatos a catalisadores de átomo único, consideramos MTs das séries 3d, 4d e 5d dos grupos 8 e 9 da tabela periódica, e suportes com diferentes tamanhos de super-célula, por exemplo, 4x4x1 e 6x6x1 células unitárias de GP, GMV e h-BN. O estudo buscou pelo entendimento de propriedades energéticas, estruturais, eletrônicas e catalíticas de GP, GMV e h-BN, como também, nos direcionamos especialmente nesses sistemas combinados com MTs. A partir dessas propriedades realizou-se um estudo comparativo sobre a adsorção dos MTs em GP, GMV e h-BN, visando entender o processo de adsorção e efeitos colaborativos entre as propriedades dos dois sistemas. Os MTs foram adsorvidos nos suportes em diferentes sítios não-equivalentes: *top*, *bridge* e *hollow* que formaram variadas configurações. Para os cálculos, utilizamos simulação computacional, onde realizamos otimizações geométricas das estruturas buscando sua estabilização. As análises foram possíveis após os cálculos de primeiros princípios empregando a DFT, fazendo uso do funcional PBE e correções de vdW para a descrição correta das interações de longo alcance, conforme implementado no código computacional VASP.

Na etapa inicial com a análise dos materiais isolados, calculamos as principais propriedades dos substratos e dos MTs, onde obtivemos boa concordância com a literatura, corroborando com a aplicação da nossa metodologia. Para os MTs, encontramos os mesmos raios atômicos reportados na literatura, sendo 0,741% menor para Rh e Pd. Os cálculos dos materiais 2D mostraram para as propriedades estruturais e energéticas alterações mínimas com uso do ISIF=0 ou ISIF=3, com GP e h-BN apresentando excelente concordância com a literatura. Quando comparamos esses dois sistemas, constatamos sua semelhança estrutural, no entanto, além da diferença composicional, são energeticamente diferentes, já que o GP apresenta uma maior magnitude de energia de ligação. Com a geração da vacância no GP, formando GMV, a parte estrutural se manteve pouco alterada, a não ser com a ausência de um átomo de carbono na rede formando uma vacância simétrica. E a magnitude da energia de ligação por átomo do GMV ficou menor em relação ao GP, ficando também mais reativo. Essa reatividade do GMV acontece devido a ausência de três

ligações em três átomos de C, causando o desemparelhamento dos elétrons e contribuindo para o surgimento do momento magnético total, até agora ausente no GP. Os resultados obtidos para a energia de formação da vacância e momento magnético se distanciaram dos apontados na literatura, o que nos fez construir o GMVns. No GMVns há uma quebra de simetria durante a otimização estrutural, onde a vacância passa a ser não simétrica pela distorção que aproxima dois dos átomos de C que a formam. Assim, encontramos resultados para essas propriedades do GMVns com a mesma tendência na mudança de tamanho e que estão de acordo com a literatura. Verificamos que a magnitude da energia de ligação do GMVns planar é maior do que a do GMVns não-planar, sendo a configuração planar estável e a não-planar metaestável.

Os cálculos realizados para os materiais 2D e MTs ficaram em total acordo aos apresentados na literatura, permitindo o estudo dos sistemas combinados. Na adsorção de Co em GP 4x4x1, GP 6x6x1 e h-BN 4x4x1 verificamos uma mesma tendência, com base no mesmo suporte, na distância entre o Co e o suporte com a variação dos sítios. Nessas composições, o sítio preferencial de adsorção foi o sítio *hollow* com maior estabilidade e, conseqüentemente, maior intensidade na energia de adsorção. E, devido a adsorção do Co, o momento magnético tornou-se não nulo. Para GP 4x4x1 e GP 6x6x1 as propriedades obtidas foram similares, no entanto, diferentes de h-BN, por exemplo, com uma maior intensidade da energia de adsorção. Para a adsorção de Co no grafeno com monovacância, usamos o GMVns 6x6x1 devido a reatividade com a geração de vacância e adsorção de Co, uma vez que esse tamanho de super-célula apresenta uma distância suficiente entre suas respectivas imagens periódicas, como também, pelos resultados semelhantes aos apontados na literatura para esse suporte. O Co foi posicionado em 12 sítios não-equivalentes do GMVns, onde verificamos uma tendência para adsorção fora da vacância com sítio preferencial *hollow*, e na vacância o Co ficou incorporado substituindo o átomo de carbono. A configuração mais estável que encontramos foi para o Co incorporado no suporte de GMVns que, por sua vez, tem uma maior intensidade para a energia de adsorção. Assim, os resultados encontrados para a interação do átomo de Co com os substratos mostraram que o suporte de grafeno com uma única vacância fornece uma magnitude de energia de adsorção maior em comparação com os outros suportes, de modo que a vacância contribui fornecendo maior reatividade ao sistema. Então, com essa caracterização inicial e primeiros resultados, estendemos nosso estudo para os outros MTs.

O estudo dos sistemas formados pela adsorção do Co nos substratos de GP, GMV e h-BN nos permitiu traçar características dos substratos, assim como tendências de adsorção do átomo metálico em cada substrato. Com isso, verificamos que os substratos com tamanho 6x6x1 células unitárias são ideais para as interações com os MTs de interesse. As mesmas configurações de adsorção inicial desenvolvidas para o Co foram utilizadas para os outros átomos metálicos. Nos concentrando nesses substratos, calculamos novamente suas propriedades estruturais e energéticas para o tamanho 6x6x1 e pontos \vec{k} : 4x4x1,

onde verificamos que estavam em excelente acordo com os reportados na literatura. E encontramos similaridade nos resultados das propriedades quando repetimos a adsorção do átomo de Co em cada substrato. A exceção significativa foi na correção do momento magnético total do GP, obtivemos diferença com redução nos novos valores do sistema Co/GP, que está atrelado ao fato de termos usado anteriormente pontos \vec{k} : $3 \times 3 \times 1$, atribuindo momento magnético para o GP que na verdade deveria ser nulo.

Na adsorção dos MTs sobre GP, encontramos que os sistemas mais estáveis para Co/GP, Ni/GP e Rh/GP aconteceram com adsorção em sítio *hollow*, enquanto que para Pd/GP, Ir/GP e Pt/GP em sítio *bridge* e, conseqüentemente, exibem maior magnitude na energia de adsorção. Esse comportamento tem relação com o preenchimento dos estados d, ou seja, os MTs com maior ocupação têm sítio preferencial *bridge* e os com menor ocupação preferem sítio *hollow*, exibindo um caráter mais reativo. Entre os MTs adsorvidos sobre o GP com maior potencial de aplicação em SACs se destacaram o Rh (-1,796 eV) e a Pt (-1,752 eV) levando em consideração a maior magnitude na energia de adsorção. Aprendemos que há uma tendência entre os MTs de mesma série, onde os com maior distância do substrato possuem maior magnitude na energia de adsorção. Já o momento magnético total exhibe dois comportamentos: nulo e não nulo, onde identificamos a relação com o preenchimento dos estados d, ou seja, aqueles preenchidos parcialmente têm momento magnético não nulo, que foi o caso da adsorção do Co, Rh e Ir. Logo, percebemos que apesar da Pt ter uma das maiores energias de adsorção entre esses MTs investigados, o sistema Pt/GP se mostra não reativo, o que não é interessante para SACs em possíveis aplicações de adsorção molecular.

Quando usamos o h-BN como suporte para a adsorção dos MTs, constatamos que o sistema mais estável para Co/h-BN foi encontrado com adsorção em sítio *hollow*, sendo que os demais sistemas possuem preferência pelo sítio *top* sobre N, onde possuem a maior magnitude na energia de adsorção. Essa preferência de adsorção é atribuída em razão dos orbitais p perpendiculares ao plano estarem vazios no B e ocupados por dois elétrons no N. Assim como acontece no suporte de GP, os MTs com maior magnitude na energia de adsorção são a Pt (-1,737 eV) e o Rh (-1,419 eV). Enquanto que olhando somente para os MTs da mesma série, aqueles mais próximos do suporte possuem maior magnitude na energia de adsorção. E o momento magnético total mostrou comportamento similar daquele apresentado no caso do GP, apontando também o Rh como melhor candidato na formação de SACs.

Na adsorção dos MTs sobre GMV, os sistemas mais estáveis constituem uma situação de ancoragem em que todos os MTs incorporaram na vacância que, por sua vez, configuram maiores magnitudes na energia de adsorção. A explicação está no fato dos MTs satisfazerem as ligações ausentes do átomo faltante de C do grafeno, se ajustando para reconstruir a rede. O interessante do GMV como suporte é que todos os MTs que

investigamos possuem potencial de aplicação em SACs de acordo com a magnitude da energia de adsorção. Encontramos que a menor intensidade nessa energia é a do Pd com -5,485 eV e a maior é a do Ir com -9,111 eV. Existe uma tendência entre os MTs de mesma série para a maior distância até o substrato em relação a menor magnitude na energia de adsorção como também com o aumento do número atômico. O limite de entrada dos MTs no plano do GMV por causa do raio atômico afeta diretamente na energia de adsorção. E o momento magnético total tem comportamento semelhante quando usamos os outros substratos, ou seja, MTs com menor ocupação mostram para o sistema momento magnético não nulo e os com maior ocupação (com camada d completa) possuem valor nulo. Um outro ponto é que para os sistemas com momento magnético não nulo, o mesmo é reduzido em função desses MTs completarem as ligações pendentes do átomo de C. Portanto, para possíveis aplicações como SACs em adsorção molecular destacamos os sistemas Co/GMV, Rh/GMV e Ir/GMV.

No que diz respeito as propriedades energéticas e estruturais dos sistemas adsorvidos mais estáveis, obtivemos resultados que apontaram para alterações de comportamento tanto em relação à mudança do MT sobre um mesmo substrato quanto com a mudança do próprio substrato. Usando o GP como suporte, constatamos que a interação é mais facilmente estabelecida para Pt e Rh, os quais também possuem as maiores intensidades na energia de adsorção. No entanto, a Pt (Rh) tem a maior (menor) energia de distorção, apontando novamente o Rh como principal candidato entre os MTs para aplicação como SACs, além de ser o sistema de maior estabilidade. Quando mudamos de substrato para h-BN, encontramos o melhor estabelecimento de interação para Pt e Rh, com maiores magnitudes na energia de adsorção. De forma similar quando usamos GP, a adsorção do Rh causa uma menor diminuição de estabilidade. E, usando o GMV como suporte, a interação foi facilmente estabelecida para Ir e Rh, com maiores intensidades na energia de adsorção, respectivamente. A incorporação do Ir no GMV foi a que causou a maior perda de estabilidade quando comparamos com os demais metais. Especificamente com a alteração dos suportes para cada MT, verificamos que o GMV se destaca com uma maior interação, resultando na maior magnitude da energia de adsorção, seguido do GP e h-BN. Mas, pelo GMV ser mais reativo, há uma maior perda de estabilidade quando usado como suporte. A partir da análise estrutural, encontramos que os suportes não sofrem grandes distorções estruturais, o que não compromete seu papel fundamental de suporte dos MTs para serem aplicados como SACs.

Na busca pelo entendimento das propriedades eletrônicas dos sistemas mais estáveis de MTs/GP, MTs/h-BN e MTs/GMV calculamos a DOS, pCOHP, carga e índice de hibridização. Usando o suporte de GP, encontramos que a preferência pelo sítio *hollow* do Co, Ni e Rh é associada a uma aumentada DOS total no nível de Fermi, enquanto que em sítio *bridge* do Pd, Ir e Pt a DOS total é levemente mais afastada do nível de Fermi. Identificamos similaridades em todo o GP com interação ligante C-C ao longo

do suporte sem adsorção, indicando que a estabilidade do suporte de GP não é afetada significativamente pelos MTs. Todos os MTs exibiram estado antiligante parcial no nível de Fermi, com maiores intensidades quando a adsorção foi em sítio *hollow*. Abaixo do nível de Fermi os estados ligantes sofreram diminuição devido a presença de estados antiligantes para preferência de sítio *bridge*. No suporte de h-BN, encontramos que praticamente todos os sítios preferenciais de adsorção são do tipo *top* em N, comportamento associado ao fato da principal contribuição para a DOS na região de valência ser atribuída ao átomo de N. Em média, na ligação B-N os estados ligantes se sobressaem e são similares ao apresentado pelo h-BN sem adsorção, ou seja, também mantém a estabilidade. O sistema com Co foi o único que não apresentou estados antiligantes no nível de Fermi que, por sua vez, estava adsorvido em sítio *hollow*. Dentre os MTs adsorvidos no h-BN, Ir e Pt apresentaram maiores contribuições de estados antiligantes. Agora, usando o suporte de GMV, todos os MTs incorporaram na vacância, onde os mais reativos, Co, Rh e Ir, possuem contribuições da DOS na região de Fermi e os menos reativos, Ni, Pd e Pt, apresentam um deslocamento da DOS na região de Fermi. A adsorção do MT no GMV afeta levemente a ligação C-C próxima a interação, que acaba contribuindo na estabilização do suporte. Nessa interação, todos os MTs exibiram estados antiligantes no nível de Fermi. No entanto, para Co e Rh grande parte são estados ligantes.

A carga dos suportes são nulas, em acordo com o mapeamento eletrônico apontado pela DOS e pCOHP. Na adsorção dos MTs em GP ou GMV, verificamos a transferência de carga dos suportes para os MTs. A diferença encontrada está no fato de haver maior transferência de carga quando usamos o GMV. Na adsorção dos MTs em h-BN, encontramos transferência de carga do suporte para o Co, Ni, Rh e Pd. Com a adsorção do Ir ou Pt as cargas possuem o mesmo sinal do suporte, apontando novamente o caráter antiligante. A partir da adsorção dos MTs nos três suportes, constatamos hibridização entre os orbitais sd, sp e pd. O índice de hibridização dos orbitais sp é intensificado com a adsorção dos MTs no GP e h-BN, enquanto que em GMV mostrou-se simétrico, apontando maior estabilização do suporte.

Os resultados encontrados nesse trabalho mostraram que, dentre os MTs propostos para possíveis aplicações em SACs, o Rh (Ir) mostrou-se mais (menos) vantajoso para a adsorção em GP ou h-BN. Em contrapartida, quando incorporado no GMV o Ir acompanhado do Rh e Co são os melhores candidatos. Em termos de suporte, o GMV fornece uma maior magnitude de energia de adsorção em comparação com os outros suportes, uma vez que, a vacância contribui fornecendo maior reatividade. Esse resultado é muito importante para o estudo em catálise heterogênea, com a possível síntese e utilização de SACs. A vantagem com esses catalisadores está nessa interação capaz de ancorar os MTs no suporte, não havendo migração e, conseqüentemente, diminuição da eficiência catalítica. Portanto, com esses resultados, acreditamos entregar análises relevantes que podem contribuir de forma positiva, fornecendo referência teórica para trabalhos futuros nessa área de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, 1999.
- ADAMS, J. B. Bonding Energy Models. *Elsevier*, v. 2, p. 763–767, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001.
- AGRACHEV, M.; ANTONELLO, S.; DAINESE, T. et al. Magnetic Ordering in Gold Nanoclusters. *ACS Omega*, v. 115, p. 6112–6216, 2017.
- ARAÚJO, R. L. *Propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais do cristal L-treonina: Simulações computacionais no formalismo DFT*. 2017. 71 p. Dissertação (Mestrado em Física — Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN, 2017. Programa de Pós-Graduação em Física.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. New York: Hot, Rinehart and Winston, 1976.
- ATIF, R.; INAM, F. The Dissimilarities between Graphene and Frame-Like Structures. *Scientific Research*, v. 5, n. 2, p. 55–72, 2016.
- BABY, A.; TROVATO, L.; VALENTIN, C. D. Single Atom Catalysts (SAC) Trapped in Defective and Nitrogen-doped Graphene Supported on Metal Substrates. *Carbon*, 2020.
- BADER, R. F. W. *Atoms in molecules: a quantum theory*. [S.l.]: Oxford University Press, Oxford, 1990. 458 p.
- BAYDA, S.; ADEEL, M.; TUCCINARDI, T. et al. The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical-Physical Applications to Nanomedicine. *Molecules*, n. 25, p. 112, 2020.
- BERGER, C. et al. Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 52, p. 19912–19916, 2004.
- BERLAND, K. et al. van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method. *Reports on Progress in Physics*, v. 78, n. 6, p. 066501, 2015.
- BIRÓ, L. P.; NEMES-INCZE, P.; LAMBIN, P. Graphene: Nanoscale processing and recent applications. *Nanoscale*, v. 4, p. 1824, 2012.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, v. 50, p. 17953, 1994.
- BLÖCHL, P. E.; K., J.; FÖRST, C. J. Electronic Structure Methods: Augmented Waves, Pseudopotentials and The Projector Augmented Wave Method. In: Yip, S. (eds) Handbook of Materials Modeling. *Springer*, v. 9, n. 3, p. 115–197, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-3286-8_7>.

- BUTLER, S. Z. et al. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano*, v. 7, n. 4, p. 2898–2926, 2013.
- CALLISTER, J. D. W.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2016. 9. ed.
- CARDOSO, G. L. *Adsorção de Cluster de Ouro em Materiais Bidimensionais*. 2017. 112 p. Dissertação (Mestrado em Física — Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS, 2017. Programa de Pós-Graduação em Física.
- CASIMIR, H. B. G.; POLDER, D. The Influence of Retardation on the London-van der Waals Forces. *Physical Review*, v. 73, n. 4, p. 360–372, 1948.
- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. The Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, v. 45, p. 566–569, 1980.
- CHANG, C. M.; CHOU, M. Y. Alternative Low-Symmetry Structure for 13-Atom Metal Clusters. *Physical Review Letter*, v. 93, n. 13, p. 133401, 2004.
- 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. *Elsevier*, v. 19, p. 279–285, 1996.
- COLEMAN, J. et al. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science*, v. 331, p. 568–571, 2011.
- COUTINHO, S. S. *Propriedades mecânicas, estruturais e eletrônicas de nanoestruturas de carbono e nitreto de boro*. 2013. 78 p. Tese (Doutorado em Física — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013. Programa de Pós-Graduação em Física.
- DEAN, C. R. et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, v. 5, p. 722–726, 2010.
- DHARMA-WARDANA, M. W. C.; ZGIERSKI, M. Z. Magnetism and structure at vacant lattice sites in graphene. *Physica E*, v. 41, p. 80–83, 2008.
- DOBRZAŃSKI, L. A. Significance of materials science for the future development of societies. *Journal of Materials Processing Technology*, n. 175, p. 133–148, 2006.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1985.
- ELIAS, D. C. et al. et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane. *Science*, v. 323, n. 5914, p. 610–613, 2009.
- FERNADO, A. et al. Quantum mechanical studies of large metal, metal oxide, and metal chalcogenide nanoparticles and clusters. *Chemical Reviews*, v. 22, p. 1179–1201, 2015.
- FREIRE, R. L. H. et al. Comparison of Performance of van der Waals Dispersion Functionals in Description of Water and Ethanol on Transition Metal Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 3, p. 1577–1588, 2018.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, p. 183–191, mar 2007.

- GRIMME, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of Computational Chemistry*, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, 2004.
- GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006.
- GRIMME, S. 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*, v. 132, p. 154104, 2010.
- GUO, H.; WANG, J. Effect of Vacancy Defects on the Vibration Frequency of Graphene Nanoribbons. *Nanomaterials*, v. 12, p. 764, 2022.
- GUO, H.; WANG, J. Effect of Vacancy Defects on the Vibration Frequency of Graphene Nanoribbons. *Nanomaterials*, v. 12, p. 764, 2022.
- HAFFAD, S. et al. Effect of Vacancies on Electronic and Magnetic Properties of Hydrogen Passivated Graphene Nanoribbons. *Acta Physica Polonica A*, v. 133, n. 5, 2018.
- HANKE, F. et al. Structure and stability of weakly chemisorbed ethene adsorbed on low-index Cu surfaces: Performance of density functionals with van der Waals interactions. *Journal of Physics.: Condensed Matter*, v. 24, p. 424217, 2012.
- HANWELL, M. D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, v. 4, n. 17, 2012.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. 864–871, 1964.
- HOPPE, R. The Coordination Number - an Inorganic Chameleon. *Angewandte Chemie International*, v. 9, p. 25–34, 1970.
- HOPPE, R. Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR). *Zeitschrift Kristallographie*, v. 150, p. 23–52, 1979.
- HOULLAUER, E. *Química Quântica*. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- HOULTHAUSEN, M. C.; KOCH, W. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2 ed.: Wiley-VCH, 2001. 306 p.
- HWANG, Y.; CHUNG, Y.-C. Comparative study of metal atom adsorption on free-standing h-BN and h-BN/Ni (1 1 1) surfaces. *Applied Surface Science*, v. 299, p. 29–34, 2014.
- KAISER, S. K. et al. Single-Atom Catalysts across the Periodic Table. *Chemical Reviews*, v. 120, p. 11703–11809, 2020.
- KAISER, S. K.; FAKO, E.; SURIN, I. et al. Performance descriptors of nanostructured metal catalysts for acetylene hydrochlorination. *Nature Nanotechnology*, v. 17, p. 606–612, jun. 2022.

- KAMAT, P. V. Graphene-Based Nanoarchitectures. Anchoring Semiconductor and Metal Nanoparticles on a Two-Dimensional Carbon Support . *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 1, p. 520–527, 2009.
- KARKI, R. et al. First Principles Study of Structural, Electronic and Magnetic Properties of Defected (Monovacant) Hexagonal Boron Nitride Sheet. *Journal of Nepal Physical Society*, v. 7, n. 4, 2021.
- KIM, Y.; PARK, J.; KIM, S. et al. Exploiting the full advantages of colloidal perovskite nanocrystals for large-area efficient light-emitting diodes. *Nature Nanotechnology*, v. 17, p. 590–597, jun. 2022.
- KIREEV, D.; SEL, K.; IBRAHIM, B. et al. Continuous cuffless monitoring of arterial blood pressure via graphene bioimpedance tattoos. *Nature Nanotechnology*, jun. 2022.
- KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2 ed. Federal Republic of Germany: WILEY-VCH, 2001.
- KOHN, W.; ROSTOCKER, J. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium. *Physical Review*, v. 94, p. 1111–1120, 1954.
- KONH, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. 1133–1138, 1965.
- KORRINGA, J. On the calculation of the energy of a Bloch wave in metal. *Physica (Utrecht)*, v. 13, p. 392, 1947.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review B*, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal-Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Physical Review B*, v. 49, n. 20, p. 14251, 1964.
- KRESSE, G.; MARSMAN, M.; FURTHMÜLLER, J. VASP the GUIA. *Computational Materials Physics, Faculty of Physics, Universität Wien*, p. 233, 2018.
- LEE, C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, v. 321, p. 385–388, 2008.
- LEITE, L. G. da S. *Estudo Teórico das Propriedades eletrônicas Ópticas de Nanoestruturas $B_xN_yC_z$* . 2019. 80 p. Tese (Doutorado em Física — Universidade Federal da Paraíba (UFPB)), João Pessoa, PB, 2019. Programa de Pós-Graduação em Física.
- LINDSAY, S. M. *Introduction to Nanoscience*. New York: OXFORD, 2010.
- LISESIVDIN, B. S. et al. Structural parameters and electronic properties of 2D carbon allotrope: Graphene with a kagome lattice structure. *Chemical Physics Letters*, v. 760, p. 138006, sep 2020.
- LIU, L.; CORMA, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*, v. 118, p. 4981–5079, 2018.

- LIU, X.; HAN, Y.; EVANS, J. W. et al. Growth morphology and properties of metals on graphene. *Progress in Surface Science*, v. 90, p. 397–433, 2015.
- LIU, Y.; YANG, L.-M.; GANZ, E. First-Principles Investigations of Single Metal Atoms (Sc, Ti, V, Cr, Mn, and Ni) Embedded in Hexagonal Boron Nitride Nanosheets for the Catalysis of CO Oxidation. *Condensed Matter*, v. 4, 2019.
- LONDON, F. The general theory of molecular forces. *Transactions of the Faraday Society*, v. 33, p. 8–26, 1937.
- LU, X. L. et al. Carbon-based single-atom catalysts for CO₂ electroreduction: progress and optimization strategies. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020.
- MAK, K. F. et al. Atomically Thin MoS₂: a New Direct-Gap Semiconductor. *Physical Review Letters*, v. 105, p. 136805, 2010.
- MALARD, L. M. et al. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, v. 473, p. 51–87, 2009.
- MARZARI, N.; FERRETTI, A.; WOLVERTON, C. Electronic-structure methods for materials design. *Nature Materials*, v. 20, p. 736–749, 2021.
- MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, v. 44, p. 1272–1276, 2011.
- MOREIRA, E. *Propriedades Estruturais e Optoeletrônicas dos Compostos SrSnO₃, Sr_xBa_{1-x}SnO₃ e BaSnO₃*. 2011. 186 p. Tese (Doutorado em Física — Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN, 2011. Programa de Pós-Graduação em Física.
- MORGON, N.; COUTINHO, K. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. 1 ed. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- MOROZOV, S. V. et al. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Physical Review Letters*, v. 100, n. 1, p. 016602, 2008.
- NAKADA, K.; ISHII, A. Migration of adatom adsorption on graphene using DFT calculation. *Solid State Communications*, v. 151, p. 13–16, 2011.
- NANDA, B. R. K. et al. Electronic structure of the substitutional vacancy in graphene: density-functional and Green's function studies. *New Journal of Physics*, v. 14, p. 083004, 2012.
- NELSON, R. et al. LOBSTER: Local orbital projections, atomic charges, and chemical-bonding analysis from projector-augmented-wave-based density-functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, p. 1–10, 2020.
- NETO, A. H. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, v. 81, p. 109–162, jan 2009.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, p. 666–669, oct 2004.

- OBODO, R. M.; AHMAD, I.; EZEMA, F. I. *Graphene and Its Derivatives*. IntechOpen, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.86023>>.
- OOI, N. et al. Electronic structure and bonding in hexagonal boron nitride. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 18, p. 97–115, 2006.
- PADMANABHAN, H.; NANDA, K. Intertwined lattice deformation and magnetism in monovacancy graphene. *Physical Review B*, v. 93, p. 165403, apr 2016.
- PARR, R. G.; YANG, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1989.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- PICKETT, W. E. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, v. 9, n. 3, p. 115–197, 1989.
- PIOTROWSKI, M. J. *Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Partículas de 13 e 55 Átomos de Metais de Transição*. 2012. 218 p. Tese (Doutorado em Física — Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS, 2012. Programa de Pós-Graduação em Física.
- POOLE, J. C. P.; OWENS, F. J. *Introduction to nanotechnology*. 1 ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003.
- QIAO, B.; WANG, A.; YANG, X. et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x. *Nature Chemistry*, v. 3, p. 634, 2011.
- RYDBERG, H. et al. Van der Waals Density Functional for Layered Structures. *Physical Review Letters*, v. 91, p. 126402, 2003.
- SAHOO, S.; SUIB, S. L.; ALPAY, S. P. Graphene Supported Single Atom Transition Metal Catalysts for Methane Activation. *ChemCatChem*, v. 10, p. 3229–3235, 2018.
- SCHMID, G. The relevance of shape and size of Au₅₅ clusters. *Chemical Society Reviews*, p. 1909, 2008.
- SCHRÖDINGER, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Physical Review*, v. 28, p. 1049, 1926.
- SERVICE, R. F. Lithium-ion battery development takes Nobel. *Science*, v. 366, p. 6463, 2019.
- SHI, Y. et al. Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, v. 10, p. 4134–4139, 2010.
- SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. United States of America: Wiley, 2009.
- SILVA, E. Z. Nanociência: a próxima grande idéia? *Revista USP*, n. 76, p. 78–87, dez/fev. 2008.
- SINGH, S. et al. Graphene nanomaterials: The wondering material from synthesis to applications. *Sensors International*, v. 3, p. 100190, 2022.

- SITJA, G. et al. Transition from Molecule to State: Reactivity of Supported Metal Clusters. *Journal of The American Chemical Society*, v. 137, n. 33, p. 10484–10487, 2015.
- SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, v. 51, p. 846, 1937.
- SMITH, C. S. Materials and the Development of Civilization and Science: Empiricism and esthetic selection led to discovery of many properties on which material science is based. *Science*, v. 148, p. 908–917, 1965.
- SONG, L. et al. Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers. *Nano Letters*, v. 10, p. 3209–3215, 2010.
- SOUSA, K. A. P. et al. Electrochemical, theoretical, and analytical investigation of the phenylurea herbicide fluometuron at a glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, v. 408, p. 139945, 2022.
- STANKOVICH, S. et al. Graphene-based composite materials. *Nature*, v. 442, p. 282–286, 2006.
- SULAIMAN, K. U. Civilization: History, description, common characteristics and importance. *Journal of Education and Social Sciences*, v. 05, p. 27–38, 2016.
- TAN, C.; CAO, X.; WU, X. J. et al. Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *Chemical Reviews*, v. 117, p. 6225–6331, 2017.
- TIAN, W. et al. A Review on Lattice Defects in Graphene: Types, Generation, Effects and Regulation. *Micromachines*, v. 8, n. 5, 2017.
- TIJERINA, J. T. et al. et al. Electrically insulating thermal nano-oils using 2D fillers. *ACS Nano*, v. 6, p. 1214, 2012.
- TIPLER, P. A.; LLEWELLYN, R. A. *Modern Physics*. New York: W. H. Freeman and Company, 2012. 6. ed.
- TOMA, H. E.; ARAKI, K. Nanociência. *Ciência Hoje*, v. 37, n. 217, p. 24–31, 2005.
- TRUDEL, S. Unexpected magnetism in gold nanostructures: making gold even more attractive. *Topical Review*, n. 44, p. 3–13, 2011.
- VIANNA, J.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2018.
- WANG, H. et al. Physical and chemical tuning of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 9, p. 2664–2680, 2015.
- WANG, J.; MA, F.; SUN, M. Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications. *RSC Advances*, v. 7, p. 16801–16822, 2017.
- WANG, L.-L.; JOHNSON, D. D. Density functional study of structural trends for late-transition-metal 13-atom clusters. *Physical Review B*, v. 75, n. 23, p. 235405, 2007.
- WANG, W. L.; SANTOS, E. J. G. et al. Direct Observation of a Long-Lived Single-Atom Catalyst Chiseling Atomic Structures in Graphene. *Nano Letters*, v. 14, p. 450–455, 2014.

- WANG, X. et al. Theoretical investigation on graphene-supported single-atom catalysts for electrochemical CO₂ reduction. *Catalysis Science & Technology*, 2020.
- WENG, Q. et al. Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications. *Chemical Society Reviews*, v. 45, p. 3989–4012, 2016.
- WHITESIDES, G. M. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. *Small*, v. 1, n. 2, p. 172–179, 2005.
- XIA, C.; QIU, Y.; XIA, Y. et al. General synthesis of single-atom catalysts with high metal loading using graphene quantum dots. *Nature Chemistry*, v. 13, p. 887–894, 2021.
- XIE, L. M. Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Alloys: Preparation, Characterization and Applications. *Nanoscale*, v. 7, p. 18392–18401, 2015.
- YAN, H. et al. Single-Atom Pd₁/graphene Catalyst Achieved by Atomic Layer Deposition: Remarkable Performance in Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene. *Journal of The American Chemical Society*, v. 137, n. 33, p. 10484–10487, 2015.
- YAN, M. et al. Rational Design of Graphene-Supported Single-Atom Catalysts for Electroreduction of Nitrogen. *Inorganic Chemistry*, v. 60, p. 18314–18324, 2021.
- YAZYEV, O. V. Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, v. 73, p. 056501, 2010.
- YAZYEV, O. V.; HELM, L. Defect-induced magnetism in graphene. *Physical Review B*, v. 75, p. 125408, mar 2007.
- YU, M.; TRINKLE, D. R. Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration. *The Journal of Chemical Physics*, v. 134, p. 064111, 2011.
- ZEILMANN, A.; SPENASSATO, D.; ORO, N. Equação de Schrödinger: Resolução analítica e simulação para átomo de hidrogênio. *Vetor*, v. 18, n. 2, p. 34–44, 2008.
- ZENG, M. et al. Exploring Two-Dimensional Materials toward the Next-Generation Circuits: From Monomer Design to Assembly Control. *Chemical Reviews*, v. 118, p. 6236–6296, jul 2018.
- ZHU, Y. et al. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010.
- ZHUO, H. Y. et al. Theoretical Understandings of Graphene-based Metal Single-Atom Catalysts: Stability and Catalytic Performance. *Chemical Reviews*, v. 120, p. 12315–12341, 2020.

Apêndices

APÊNDICE A – O VIENNA AB-INITIO SIMULATION PACKAGE (VASP)

O VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) é um pacote computacional para modelagem de materiais em escala atômica que proporciona cálculo de estrutura eletrônica e dinâmica molecular (KRESSE; HAFNER, 1994; KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996). É um código amplamente utilizado pela comunidade científica que trabalha com simulação de materiais em nanoescala, devido ao seu sucesso nos resultados somado a alta eficiência apresentada. Nele é implementado pseudopotenciais ou o método do projetor de onda aumentada e um conjunto base de onda plana. Por esse motivo, há uma redução significativa do número de ondas planas por átomo para alguns elementos, como os metais de transição. E como é possível calcular forças, o mesmo pode ser usado para relaxar os átomos em seu estado fundamental.

No VASP é desenvolvido cálculos para soluções aproximadas da equação de Schrödinger de muitos corpos, resolvendo as equações de Kohn-Sham na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) ou resolvendo as equações de Roothaan na aproximação de Hartree-Fock (HF) (KRESSE; MARSMAN; FURTHMÜLLER, 2018). Adicionalmente é implementado funcionais híbridos que fazem uma abordagem relacionando DFT e HF. Para sistemas que não são periódico no VASP são utilizados nos cálculos super-células, onde são dispostas em distâncias suficientes para que ao serem replicadas não entrem em interação e sejam considerados sistemas não periódicos. Usando o VASP pode-se fazer o relaxamento estrutural, dinâmica molecular e investigar propriedades magnéticas, ópticas, constante elásticas, fônons, estrutura de bandas, densidade de estados, entre outras (KRESSE; MARSMAN; FURTHMÜLLER, 2018).

Para a realização de cálculos utilizando o VASP é necessário a criação de alguns arquivos de entrada, sendo os mais importantes o INCAR, POTCAR, POSCAR e KPOINTS. O arquivo INCAR é o arquivo de entrada central, onde apresenta informações sobre o que será realizado no cálculo e como o cálculo deve ser desenvolvido, ou seja, pode ser definido o nome do sistema, energia de corte para a base de ondas planas, convergência da energia total, convergência da força atômica, cálculo de *stress* e o que relaxar, entre outras. O arquivo POTCAR vai conter informações necessárias sobre os átomos do sistemas, como massa, elétrons de valência, parâmetros energéticos, entre outras. O arquivo POSCAR vai conter informações sobre a estrutura do sistema, como as coordenadas atômicas, assim como a geometria da rede com os respectivos parâmetros e os vetores da rede de Bravais. Especificamente em sistemas não periódicos, é definido nesse arquivo informações sobre a

super-célula para que durante os cálculos não haja interação entre as imagens periódicas do sistema. E o arquivo KPOINTS fornece informações sobre as coordenadas e o tamanho da malha para a grade de pontos \vec{k} , para a integração da Zona de Brillouin.