



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E FÍSICA

VINÍCIUS HENRIQUE DA CRUZ NASCIMENTO

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO DO GRAFENO COM GASES DO
EFEITO ESTUFA**

AREIA

2020

VINÍCIUS HENRIQUE DA CRUZ NASCIMENTO

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO DO GRAFENO COM GASES DO
EFEITO ESTUFA**

**Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Curso de Bacharelado em Química da
Universidade Federal da Paraíba como
requisito parcial à obtenção do título Bacharel
em Química.**

Orientador (a): Renaldo Tenório de Moura Júnior

AREIA

2020

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

N244e Nascimento, Vinicius Henrique da Cruz.

Estudo computacional da interação do grafeno com gases do efeito estufa / Vinicius Henrique da Cruz Nascimento. - Areia, 2020.

52 f. : il.

Orientação: Renaldo Tenório de Moura Júnior.
Monografia (Graduação) - UFPB/CCA.

1. Grafeno. 2. Dopantes. 3. Gases. 4. Modelos computacionais. I. Moura Júnior, Renaldo Tenório de. II. Título.

UFPB/CCA-AREIA

VINÍCIUS HENRIQUE DA CRUZ NASCIMENTO

ESTUDO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO DO GRAFENO COM GASES DO
EFEITO ESTUFA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Bacharelado em Química da
Universidade Federal da Paraíba como requisito
parcial à obtenção do título bacharel em Química.

Aprovado em: 23/04/2020

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Renaldo Tenório de Moura Júnior (Orientador)

Universidade Federal da Paraíba (UFPB)



Prof. Dr. Sidney de Ramos Santana (Examinador)

Universidade Federal da Paraíba (UFPB)



Prof^a. Dr^a. Dayse da Neves Moreira (Examinadora)

Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a **Deus**, por permitir a conclusão desta grande etapa da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me proporcionado o dom da vida, por me conceder a oportunidade de realizar essa graduação e por me conceder sabedoria, inteligência e paciência para seguir com o curso. *Obrigado meu Deus.*

Agradeço muito a minha namorada Andreia Clementino dos Santos por estar comigo durante todo esse percurso da minha vida, sendo minha amada companheira em todos os momentos que eu precisei, compartilhando dores e felicidades comigo. *Obrigado meu amor.*

Agradeço a meu orientador Renaldo Tenório de Moura Júnior por ter me ajudado a cumprir uma das etapas mais importantes da minha vida, não só no sentido acadêmico mais no sentido pessoal, me ajudando a crescer em vários aspectos da minha vida, sendo o meu pai da Química melhor do que eu merecia ou imaginaria. *Obrigado.*

Agradeço muito a equipe de professores do departamento de Química e Física da UFPB, Campus II, principalmente aos professores Sidney e Dayse, ao professor Péricles do DCSF e aos técnicos do laboratório de química, principalmente Tereziana, que colaboraram para que eu tivesse uma ótima formação e muitas oportunidades. *Obrigado.*

Agradeço especialmente a meus amigos Ewerton e Carlos Júnior por sempre me ajudarem com a química e com a vida. Amigos iguais a vocês nunca encontrarei. *Obrigado.*

Agradeço muito aos meus amigos Levi, Walison, Geandson, Diego, Lucas Eduardo, Joselândio Junior, Isadora, Vanessa, Sabrina, Milena, Thais, Thamara, Jonatas, Angeliana, Alandekson e Shayanne por estarem comigo neste momento da minha vida cooperando de todas as formas possíveis. *Obrigado.*

Agradeço à minha família por me ajudarem e me motivarem, da melhor forma que puderam, a concluir o curso. E em especial Agradeço a minha mãe Fabiana, a vó Nininha, a minha tia Soraya, ao meu irmão Arthur e ao meu Primo Fabrício. *Obrigado Família.*

EPÍGRAFE

*“Lutem e lutem novamente, até cordeiros
virarem leões”*

(Robin Longstride)

RESUMO

Dentre os diferentes sensores de gás baseados em semicondutores, o grafeno é um material semicondutor que apresenta grande destaque neste assunto, devido a sua precisão na detecção de uma variedade de gases. A dopagem no grafeno com outros elementos pode alterar as propriedades das superfícies de grafeno que são usadas como sensores para gases do efeito estufa à base de nitrogênio (NH_3 , NO , NO_2 e N_2O). Neste contexto, o estudo teórico computacional, do ponto de vista de ligação química, ajuda a entender o comportamento dos pares ácido-base formados entre superfícies de grafeno pura e dopada com os gases a base de nitrogênio. Para a realização deste estudo teórico foram executados cálculos de modelos computacionais de análise de ligação química, baseados na teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory – DFT*), para obter propriedades de ligação química. Os dopantes boro, alumínio e gálio foram selecionados com o intuito de formarem pares ácido-base de Lewis com as moléculas de gás. As metodologias computacionais de análises de ligação química utilizadas foram: a teoria quântica de átomos em moléculas (*Quantum Theory of Atoms in Molecules – QTAIM*) e o modelo de recobrimento da ligação química (*Chemical Bond Overlap Properties – OP*). As propriedades obtidas para os sistemas moleculares grafeno-gás variam de acordo com a mudança dos dopantes e dos tamanhos das folhas de grafeno. As interações entre o grafeno Al@ e B@ demonstraram ser mais eficientes e apresentaram uma seletividade maior com os gases, em comparação com a folha de grafeno pura.

Palavras-chaves: Grafeno. Dopantes. Gases. Modelos computacionais.

ABSTRACT

Among the different gas sensors based on semiconductors, graphene is a semiconductor material that stands out on this subject, due to its precision in detecting a variety of gases. Doping in graphene with other elements can alter the properties of graphene surfaces that are used as sensors for nitrogen-based greenhouse gases (NH_3 , NO , NO_2 and N_2O). In this context, the theoretical computational study, from the point of view of chemical bonding, helps to understand the behavior of acid-base pairs formed between surfaces of pure graphene and doped with nitrogen-based gases. In order to carry out this theoretical study, computational models of chemical bond analysis were performed, based on the density functional theory (*Density Functional Theory* - DFT), to obtain chemical bond properties. Boron, aluminum and gallium dopants were selected in order to form Lewis acid-base pairs with the gas molecules. The computational methodologies of chemical bond analysis used were: the quantum theory of atoms in molecules (Quantum Theory of Atoms in Molecules - QTAIM) and the chemical bond covering model (Chemical Bond Overlap Properties - OP). The properties obtained for the graphene-gas molecular systems vary according to the change in the dopants and the sizes of the graphene sheets. The interactions between graphene Al @ and B @ have been shown to be more efficient and have a higher selectivity with gases, compared to pure graphene sheet.

Keywords: Graphene. Dopants. Gases. Computational models.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Esquema da determinação de propriedades de recobrimento	17
Figura 2. Mapa de densidade eletrônica da folha de grafeno folha 1 com gás NH ₃ , criado pelo programa Vesta a partir do arquivo .cub gerado pelo programa ChemBOS	18
Figura 3. Esquema das etapas da metodologia	23
Figura 4. Tamanhos da folha do Grafeno utilizados como modelos geométricos	24
Figura 5. Exemplos de sistemas moleculares. a) Folha de grafeno tamanho 1 pura interagindo com NH ₃ . b) Folha de grafeno tamanho 2 dopada com alumínio interagindo com NO ₂ . c) Folha de grafeno tamanho 3 dopada com boro e interagindo com NH ₃ ,	24
Figura 6. Exemplo do esquema de nomenclatura. a) Sistema grafeno-gás dopado com alumínio interagindo com o óxido nitroso b) Sistema grafeno gás puro interagindo com monóxido de nitrogênio	26
Figura 7. Propriedades da região de recobrimento (OP), propriedades da topologia de densidade eletrônica (QTAIM) e distância de ligação para os sistemas de grafeno com o gás N ₂ O. a) repulsão intra-recobrimento b) densidade eletrônica de recobrimento c) polarizabilidade de recobrimento d) densidade no ponto crítico de ligação e) laplaciano da densidade no ponto crítico de ligação f) distancia de ligação.....	28
Figura 8. Estruturas dos sistemas puros e dopados interagindo com o N ₂ O. a) N ₂ O...Al@G1, b) N ₂ O...B@G1 c) N ₂ O...G1 d) N ₂ O...Al@G2 e) N ₂ O...B@G2 f) N ₂ O...G2 g) N ₂ O...Al@G3 h) N ₂ O...B@G3 i) N ₂ O...G3	31
Figura 9. Mapas de densidade eletrônica dos sistemas com N ₂ O. a) N ₂ O...Al@G1, b) N ₂ O...B@G1 c) N ₂ O...G1 d) N ₂ O...Al@G2 e) N ₂ O...B@G2 f) N ₂ O...G2 g) N ₂ O...Al@G3 h) N ₂ O...B@G3 i) N ₂ O...G3.....	32
Figura 10. Propriedades da região de recobrimento (OP), propriedades da topologia de densidade eletrônica (QTAIM) e distância de ligação para os sistemas de grafeno com o gás NO. a) repulsão intra-recobrimento b) densidade eletrônica de recobrimento c) polarizabilidade de recobrimento d) densidade no ponto crítico de ligação e) laplaciano da densidade no ponto crítico de ligação f) distancia de ligação.....	34
Figura 11. Estruturas dos sistemas puros e dopados interagindo com o NO. a) NO...Al@G1, b) NO...B@G1 c) NO...G1 d) NO...Al@G2 e) NO...B@G2 f) NO...G2 g) NO...Al@G3 h) NO...B@G3 i) NO...G3.....	36

Figura 12. Mapas de densidade eletrônica dos sistemas com NO. a) NO...Al@G1, b) NO...B@G1 c) NO...G1 d) NO...Al@G2 e) NO...B@G2 f) NO...G2 g) NO...Al@G3 h) NO...B@G3 i) NO...G3.....	38
Figura 13. Propriedades da região de recobrimento (OP), propriedades da topologia de densidade eletrônica (QTAIM) e distância de ligação para os sistemas de grafeno com o gás NH ₃ . a) repulsão intra-recobrimento b) densidade eletrônica de recobrimento c) polarizabilidade de recobrimento d) densidade no ponto crítico de ligação e) laplaciano da densidade no ponto crítico de ligação f) distancia de ligação.....	38
Figura 14. Estruturas dos sistemas puros e dopados interagindo com o NH ₃ . a) NH ₃ ...Al@G1, b) NH ₃ ...B@G1 c) NH ₃ ...G1 d) NH ₃ ...Al@G2 e) NH ₃ ...B@G2 f) NH ₃ ...G2 g) NH ₃ ...Al@G3 h) NH ₃ ...B@G3 i) NH ₃ ...G3.....	40
Figura 15. Mapas de densidade eletrônica dos sistemas com NH ₃ . a) NH ₃ ...Al@G1, b) NH ₃ ...B@G1 c) NH ₃ ...G1 d) NH ₃ ...Al@G2 e) NH ₃ ...B@G2 f) NH ₃ ...G2 g) NH ₃ ...Al@G3 h) NH ₃ ...B@G3 i) NH ₃ ...G3	41
Figura 16. Propriedades da região de recobrimento (OP), propriedades da topologia de densidade eletrônica (QTAIM) e distância de ligação para os sistemas de grafeno com o gás NO ₂ . a) repulsão intra-recobrimento b) densidade eletrônica de recobrimento c) polarizabilidade de recobrimento d) densidade no ponto crítico de ligação e) laplaciano da densidade no ponto crítico de ligação f) distancia de ligação.....	41
Figura 17. Estruturas dos sistemas puros e dopados interagindo com o NO ₂ . a) NO ₂ ...Al@G1, b) NO ₂ ...B@G1 c) NO ₂ ...G1 d) NO ₂ ...Al@G2 e) NO ₂ ...B@G2 f) NO ₂ ...G2 g) NO ₂ ...Al@G3 h) NO ₂ ...B@G3 i) NO ₂ ...G3	45
Figura 18. Mapas de densidade eletrônica dos sistemas com NO ₂ . a) NO ₂ ...Al@G1, b) NO ₂ ...B@G1 c) NO ₂ ...G1 d) NO ₂ ...Al@G2 e) NO ₂ ...B@G2 f) NO ₂ ...G2 g) NO ₂ ...Al@G3 h) NO ₂ ...B@G3 i) NO ₂ ...G3.....	46
Figura 19. Estruturas dos sistemas puros e dopados interagindo com o NH ₃ . a) N ₂ O...B@G4, b) NO ₂ ...B@G4 c) NH ₃ ...B@G4 d) NO...B@G4 e) N ₂ O...Al@G4 f) NO ₂ ...Al@G4 g) NH ₃ ...Al@G4 h) NO...Al@G3 i) NO ₂ ...G4 i) NO ₂ ...G4 i) NH ₃ ...G4.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades das ligações químicas X-N (X: Al, B, C) dos sistemas Grafeno-Gás. Distância de ligação (R , em Å), repulsão intra-recobrimento (j_{OP} , em Hartree), densidade de recobrimento (ρ_{OP} , em $e/\text{Å}^3$), polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em Å), densidade no ponto crítico (ρ_{BCP} , em e) e o laplaciano da densidade do ponto crítico ($\nabla^2 \rho_{BCP}$, em e)..... 27

Tabela 2. Propriedades de ligação química dos sistemas Grafeno-Gás no tamanho 4. Distância de ligação (R , em Å), repulsão intra-recobrimento (j_{OP} , em Hartree), densidade de recobrimento (ρ_{OP} , em $e/\text{Å}^3$), polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em Å), densidade no ponto crítico (ρ_{BCP} , em e) e o laplaciano da densidade do ponto crítico ($\nabla^2 \rho_{BCP}$, em e)..... 48

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BCP – Bond Critical Point

ChemBOS – Chemical Bond Overlap Software

CMO – Canonical Molecular Orbital

CP – Critical Point

DFT – Density Functional Theory

ELF – Electronic Localized Function

LMO – Localized Molecular Orbital

OP – Overlap Properties

QTAIM – Quantum Theory Atoms in Molecules

α_{OP} – Polarizabilidade de recobrimento

ρ_{OP} – Densidade de recobrimento

J_{OP} – Repulsão intra-recobrimento

ρ_{BCP} – Densidade no ponto crítico

$\nabla^2 \rho_{BCP}$ – Laplaciano da densidade no ponto crítico

R – Distância de ligação

Al@ – Dopado com alumínio

B@ – Dopado com boro

Ga@ – Dopado com gálio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivos Gerais	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1 Teoria do Funcional da Densidade	16
3.2 Modelo de Recobrimento (OP).....	17
3.2.1 Densidade Eletrônica de Recobrimento.....	17
3.2.2 Repulsão da Densidade de Recobrimento.....	18
3.2.3 Polarizabilidade de Recobrimento	19
3.3 Modelo QTAIM.....	20
3.4 Interação Grafeno-Gás.....	21
4 METODOLOGIA COMPUTACIONAL.....	23
4.1 Modelos Computacionais de Análises de Ligação Química	23
4.1.1 Otimização de Geometria.....	24
4.1.2 Localização de Orbitais Moleculares	24
4.1.3 Cálculo das Propriedades de Recobrimento usando o ChemBOS.....	25
4.1.4 Análise de Topologia QTAIM	25
4.2 Esquema de Nomenclatura dos Sistemas Grafeno-Gás.....	25
5 RESULTADO E DISCUSSÃO.....	27
5.1 Análise do Sistema Grafeno-gás Fixando os Gases.....	28
5.1.1 Sistema Grafeno-Gás com N ₂ O	28
5.1.2 Sistema Grafeno-Gás com NO.....	32
5.1.3 Sistema Grafeno-Gás com NH ₃	37
5.1.4 Sistema Grafeno-Gás com NO ₂	41
5.2 Sistemas Ga@ e Sistemas no tamanho 4	46
6 CONCLUSÕES.....	50
7 REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a tecnologia se desenvolveu bastante, e esse desenvolvimento acarreta na poluição pela emissão de gases tóxicos ao meio ambiente. Para tratar a poluição causada pela emissão de gases, é importante ter um meio de identificar gases tóxicos no meio ambiente. Um semicondutor como sensor de gás é um tipo de material que pode ser usado para detectar gases de determinados tipos. Muitos sensores de gás são baseados em micro e nanotecnologia, tendo a capacidade de detecção seletiva para uma quantidade diminuta de gás e com uma resposta que é possível ser medida.¹ Dentre os diferentes sensores de gás baseados em semicondutores, o grafeno tem recebido destaque por conta da sua precisão na detecção de uma variedade de gases. Existem vários estudos experimentais e teóricos¹⁻⁵ sobre as propriedades das folhas de grafeno puro e dopado para a detecção de gases e, alguns desses, resultados são muito promissores para sensores de gás baseados em semicondutores.

A substituição de átomos de carbono por outros tipos de átomos na folha de grafeno cristalino causa mudanças estruturais e eletrônicas, o que acarreta em alterações das propriedades do grafeno como: estabilidade térmica, transporte de carga, nível de Fermi, *bandgap*, estado eletrônico localizado, densidade de rotação, características ópticas e propriedades magnéticas.^{1,2} A aplicação desses materiais modificados como sensores depende do tipo de dopantes, incluindo aspectos como a valência, tamanho do átomo e suas configurações de ligação. A dopagem pode conferir características novas ou aprimoradas aos possíveis sensores de interesse.² Compreender como as propriedades do grafeno podem ser alteradas pela dopagem pode auxiliar no entendimento e desenvolvimento de novos materiais com propriedades peculiares.

A alteração as propriedades eletrônicas do sistema² pode ocorrer, por exemplo, através da inclusão de estados aceitadores de elétrons, como ocorre com a dopagem por boro. Pode-se dizer que a dopagem com outros átomos (como boro, alumínio e nitrogênio) melhora a sensibilidade química da superfície de grafeno, o que facilita o processo de adsorção de gases como N₂, CO, NO, NH₃, NO₂, além de fazer com que os gases façam interações mais fortes a superfície,³ tornando menor a distância entre a folha de grafeno e o gás. Desta forma o grafeno dopado pode atuar melhor como um material sensor de gases.

Estudos teóricos e experimentais¹⁻⁵ mostram que as folhas de grafeno dopadas com B, Al e Ga apresentam modificações na eficiência e seletividade para a detecção de gases de efeito estufa baseados em N (NH₃, NO, NO₂ e N₂O). Para um possível aumento de seletividade, é

muito importante que o grafeno faça interações com as moléculas de gás, alterando sua estrutura eletrônica. A estrutura do grafeno puro não possui ligações pendentes, o que torna difícil uma forte interação com as moléculas do gás. As moléculas dos gases geralmente interagem com a folha de grafeno pura a uma distância maior do que 3.0 Å.⁴ Dessa forma, os gases e os dopantes (elementos do grupo 13) tem sido escolhidos para formarem pares ácido-base de Lewis e, assim, melhorar a sensibilidade e a seletividade em relação às moléculas de gás. Uma vez dopada, a folha de grafeno B@ pode atuar como um ácido de Lewis, interagindo de forma mais eficaz com as bases de Lewis. Consequentemente, essa interação pode ser estudada do ponto de vista da interação da ligação química.^{4,5}

Com isso, as análises computacionais podem ser usadas para estudar as interações ácido-base de Lewis entre o grafeno e os gases. Dessa forma, é possível estudar as propriedades e efeitos eletrônicos das estruturas moleculares, não apenas do grafeno, mas de diversos tipos de sistemas moleculares também, que nem sempre são acessíveis através de técnicas experimentais. Assim, é notável que a química computacional permite fazer o estudo de ligações químicas por análises de densidades eletrônicas e calcular suas diversas propriedades. Atualmente, muitos métodos computacionais de análises químicas estão disponíveis, destacando-se: a análise da topologia da densidade eletrônica baseada na Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (*Quantum Theory of Atoms in Molecules – QTAIM*).⁶ Este modelo quântico foi inovador no estudo da ligação química e é considerado eficiente na caracterização de interações intra e/ou intermoleculares.⁶ Outro método computacional de análise de ligação química muito usado é a análise de densidades geradas a partir de Funções de Localização Eletrônica (*Electron Localization Function – ELF*), é uma função escalar local proposta por Becke e Edgecombe, baseada na decomposição da energia de interação entre moléculas.⁷

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Objetiva-se realizar um estudo teórico computacional das interações entre superfícies de grafeno puro e dopado com elementos do grupo 13 da tabela periódica (boro, alumínio e gálio), e os gases do efeito estufa à base de nitrogênio (N_2O , NH_3 , NO e NO_2), focando na aplicação de modelos de análise de ligações químicas na interação ácido-base de Lewis entre a superfície de grafeno e os gases de efeito estufa.

2.2 Objetivos Específicos

- Obter a estrutura dos modelos geométricos do grafeno a partir do arquivo .cif;
- Construção das estruturas moleculares do grafeno puras, dopadas e com os respectivos gases;
- Obter as geometrias otimizadas das estruturas moléculares em estudo;
- Obter os orbitais moleculares localizados (LMO) dos sistemas estudados;
- Realizar análise QTAIM das estruturas otimizadas;
- Calcular as propriedades de recobrimento OP (repulsão, polarizabilidade e densidade de recobrimento);
- Realizar estudo comparativo entre os resultados QTAIM e OP.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Teoria do Funcional da Densidade

Os estudos em química teórica, realizados através de métodos computacionais de análises químicas, podem ser feitos por métodos clássicos baseados na Mecânica Clássica (dinâmica molecular - determinístico e Monte Carlo – estocástico) e através de métodos quânticos baseados na Mecânica Quântica (métodos *ab initio*, semiempírico, funcional de densidade).¹¹ Esses últimos são os geralmente utilizados em metodologias de análises de ligações químicas. Os métodos computacionais de análise de ligações químicas são usados para estudar sistemas moleculares de diferentes tipos e tamanhos, sendo que alguns métodos podem analisar sistemas moleculares com 200 ou mais átomos envolvidos.

Este trabalho é fundamentado na teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory – DFT*) para realizar os estudos teóricos e gerar resultados das análises de ligação química dos sistemas moleculares grafeno-gás. A DFT é um método baseado na mecânica quântica e usa a densidade eletrônica (ρ) para a obtenção de propriedades eletrônicas do sistema molecular de interesse.¹² Na DFT, a densidade eletrônica é o ponto chave para descrever a distribuição de eletrônica em sistemas moleculares, sendo admitida como o “observável” mecânico-quântico.¹³ Isso torna possível a formulação de uma definição teórica menos abstrata e, conseqüentemente, mais compreensível em termos de química teórica.¹³

As equações 1 e 2 são equações básicas da DFT usadas para realizar o procedimento computacional deste método, resultando na obtenção da energia total do sistema, através da densidade eletrônica, e das propriedades moleculares do sistema,¹³ além, também, de outras propriedades que são obtidas dependendo do modelo computacional usado.

$$\Psi_j = \sum C_{j\mu} \phi_\mu \quad (1)$$

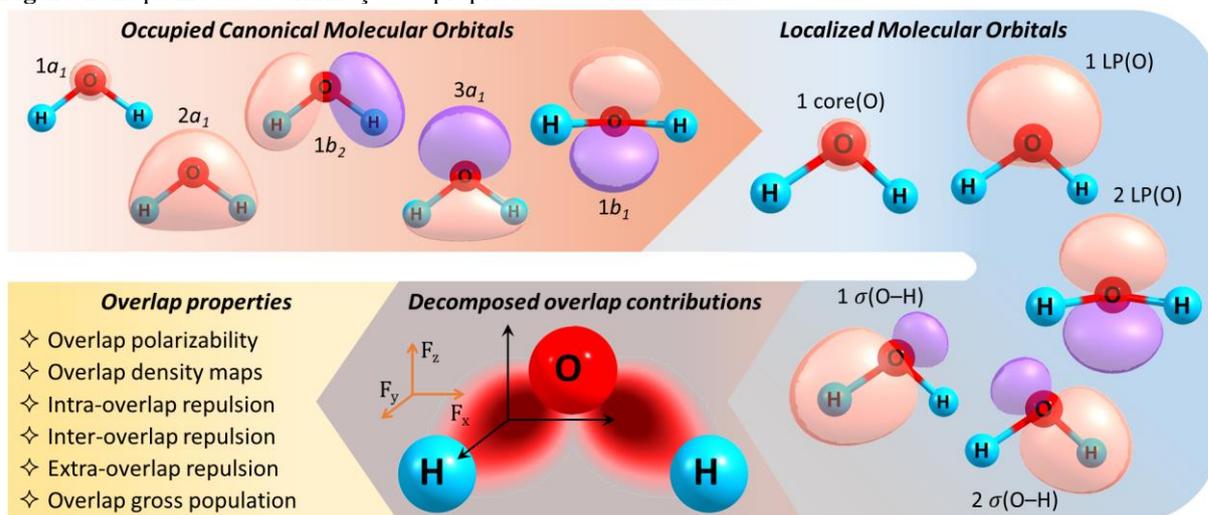
$$\rho(r) = \sum |\Psi_j(r)|^2 \quad (2)$$

em que ϕ_μ são funções matemáticas, geralmente Gaussianas, Slater, etc. (ou soma delas), chamadas de funções de bases atômicas (GTO's, STO's, ...); $C_{j\mu}$ são coeficientes de expansão das funções de bases. Ψ_j é a função de onda que representa cada orbital molecular através da soma (combinação linear) dos orbitais atômicos e $\rho(r)$ é a densidade eletrônica.

3.2 Modelo de recobrimento (OP)

O modelo de recobrimento é usado para executar análises de ligações químicas em moléculas, através das propriedades de recobrimento: densidade de recobrimento (ρ_{OP}), repulsão de Coulomb intra-recobrimento (J_{OP}) e polarizabilidade de recobrimento (α_{OP}).⁹ Para obter essas propriedades, o modelo de recobrimento utiliza Orbitais Moleculares Localizados (*Localized Molecular Orbitals - LMO*), que são combinações Lineares de Orbitais Moleculares Canônicos (*Canonical Molecular Orbital - CMO*) que, por sua vez, são obtidos através de um cálculo baseado na DFT. Através da localização destes orbitais, pode-se calcular as propriedades de recobrimento.⁹ A figura 1 esquematiza a base conceitual para obtenção de propriedades de recobrimento.

Figura 1. Esquema da determinação de propriedades de recobrimento



3.2.1 Densidade Eletrônica de Recobrimento

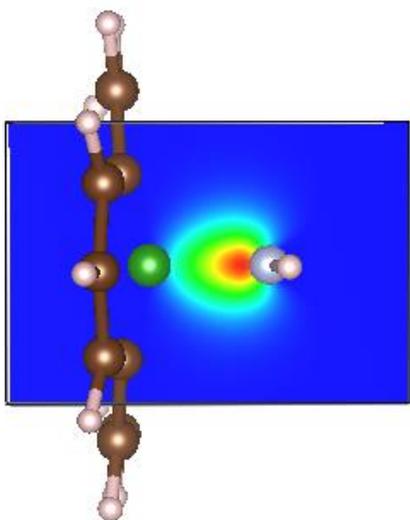
A densidade eletrônica de recobrimento é uma propriedade de recobrimento que pode ser fornecida por uma parcela da densidade eletrônica advinda do orbital molecular localizado da ligação química de interesse, sendo que o LMO pode ser determinado através da combinação linear de orbitais atômicos.⁹ A separação da densidade eletrônica de um LMO, que está associado a uma ligação química entre dois átomos $A_1 - A_2$, com as contribuições de A_1 e A_2 e dos demais dos átomos, permite a obtenção dessa propriedade.⁹

Com a equação 3 é possível calcular a densidade eletrônica de recobrimento para a ligação química entre os átomos que se deseja estudar em um sistema com dois ou mais átomos.

$$\rho_{OP} = \sum_{i \in A_1} \sum_{j \in A_2} c_i c_j \varphi_i \varphi_j + \sum_{i \in A_2} \sum_{j \in A_1} c_i c_j \varphi_i \varphi_j \quad (3)$$

em que ρ_{OP} é a densidade de recobrimento, c_i e c_j são os coeficientes dos LMOs, e φ_i e φ_j são as funções de base para cada átomo envolvido na ligação. Contudo, a equação 3 também pode ser usada para gerar mapas de densidade eletrônica da região entre as ligações químicas estudadas em um sistema molecular.⁹ De forma prática, esses mapas podem ser gerados utilizando o programa ChemBOS (*Chemical Bond Overlap Software*).⁸ Com esses mapas é possível vislumbrar a densidade eletrônica da região de recobrimento, ou seja, é possível fazer uma análise qualitativa da densidade da ligação química estudada. A figura 2 mostra um exemplo de mapa de densidade para o sistema Grafeno-Gás:

Figura 2. Mapa de densidade eletrônica da folha de grafeno folha 1 com gás NH₃, criado pelo autor no programa Vesta a partir do arquivo *.cub* gerado pelo programa ChemBOS.



3.2.2 Repulsão da Densidade de Recobrimento

Outra propriedade de recobrimento usada para estudar ligações químicas em sistemas moleculares é a repulsão da densidade de recobrimento das ligações químicas. Baseado no princípio da força de repulsão e atração entre cargas da Lei de Coulomb e considerando que a densidade pode ser tratada como uma malha de pontos distribuídos no espaço,⁸ pode-se calcular a repulsão da densidade da região de recobrimento através da equação 4:

$$J^{op} = \frac{1}{2} \sum_{x_i} \sum_{y_i} \sum_{z_i} \sum_{x_j} \sum_{y_j} \sum_{z_j} \rho_{(x_i, y_i, z_i)}^{OP} r_{12}^{-1} \rho_{(x_j, y_j, z_j)}^{OP} \Delta v_1 \Delta v_2 \quad (4)$$

na qual $\rho_{OP}(x_j, y_j, z_j)$ é a densidade eletrônica de recobrimento em três dimensões (x_i, y_i, z_i) e Δv são os elementos de volume, sendo que a distribuição espacial dos pontos no mapa da densidade gera somatórias referentes às posições dos pontos no espaço.⁹

A repulsão da densidade de recobrimento pode fornecer valores relacionados ao grau de compactação da densidade compartilhada entre os átomos, sendo este relacionado a repulsão da densidade com ela própria (repulsão intra-recobrimento). Além disso, a interação entre recobrimentos de diferentes ligações químicas pode estar associada ao modelo de repulsão entre os pares de elétrons de valência.¹⁰

3.2.3 Polarizabilidade de Recobrimento

O conceito de polarizabilidade pode ser definido como a medida da capacidade que um campo elétrico possui para induzir a deformação de uma densidade eletrônica em um átomo ou molécula, gerando assim um momento de dipolo induzido.¹⁴

Para a execução do cálculo de polarizabilidade de recobrimento, utilizando o método de campos finitos, são necessários quatro conjuntos de LMOs, sendo um conjunto não perturbado e os outros três perturbados por campos elétricos uniformes orientados nas direções x, y, z. O uso de LMOs neste cálculo torna possível um processo analítico que forneça a polarizabilidade de cada LMO em uma molécula ou em um sistema molecular.⁹

A polarizabilidade de um LMO em uma ligação química (B–C), pode ser dividida em contribuições dos átomos (B e C) e de recobrimento (BC e CB).⁹ Logo, o uso de LMO de uma ligação química B–C, em um sistema molecular, possibilita a fragmentação da somatória da equação 5 em quatro contribuições, sendo uma para i e j pertencente a B, uma para i e j pertencente a C, um para i e j pertencente a outros átomos do sistema e uma para i pertencente a B e j pertencente a C ou i pertencente a C e j pertencente a B.¹⁰ Abaixo segue a equação 5, que descreve o elemento de matriz do dipolo elétrico em função das funções de base:

$$\langle x | \hat{r} | x \rangle = \sum_i \sum_j c_i c_j \langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle \quad (5)$$

em que c_i e φ_i são os coeficientes de expansão e as funções de base atômicas, respectivamente.

A última contribuição do LMO da ligação B-C é referente a região de recobrimento da ligação B-C. Se esta for analisada pela separação do dipolo induzido, usando a aproximação de

campos finitos, o cálculo da polarizabilidade de recobrimento pode ser feito usando equação 6, em que c_i^0 e c_i' são os coeficientes de expansão para os LMO não perturbado e perturbado.⁹

$$\alpha_{op} = -\frac{2}{F_{x'}} \left(\sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n c_i' c_j' \langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle - \sum_{\substack{i \in A \\ i \in B}}^m \sum_{\substack{j \in B \\ j \in A}}^n c_i^0 c_j^0 \langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle \right) \quad (6)$$

O valor da polarizabilidade de recobrimento (α_{op}) para uma ligação química, resultante da equação 6, pode ser usado para indicar o grau de covalência dessa ligação para um determinado sistema molecular.⁸ Um valor de α_{op} elevado pode indicar que a densidade eletrônica de recobrimento é mais polarizável e possivelmente mais covalente, e consequentemente um valor de α_{op} baixo pode indicar que a densidade eletrônica de recobrimento é menos polarizável e possivelmente menos covalente.⁸

3.3 Modelo QTAIM

A teoria quântica de átomos em moléculas (*Quantum Theory of Atoms in Molecules* - QTAIM), desenvolvida por R. F. W. Bader, torna possível o estudo de ligações químicas entre átomos nas moléculas, através da topologia da densidade eletrônica, $\rho(r)$.⁶

Na QTAIM, a densidade eletrônica é utilizada como observável mecânico-quântico para execução de integrações numéricas, em que o vetor gradiente $\nabla\rho(r)$ é a condição básica para se determinar a topologia molecular.¹⁵ A densidade eletrônica exibe pontos mínimos, máximos e de sela pelo espaço, chamados de pontos críticos (*Critical Points* - CP). Nestes pontos a primeira derivada da densidade ($\nabla\rho(r)$), equação 7, é igual a zero e r são as coordenadas do ponto crítico.¹⁶

$$\nabla\rho(r) = i \frac{\partial\rho}{\partial x} + j \frac{\partial\rho}{\partial y} + k \frac{\partial\rho}{\partial z} \quad (7)$$

Para determinar se um ponto crítico é mínimo, máximo e de sela é necessário aplicar a segunda derivada da densidade eletrônica, também chamada de laplaciano da densidade ($\nabla^2\rho(r)$),¹⁶ representado na equação 8. Alguns pontos críticos da densidade eletrônica estão localizados entre os núcleos, ou atratores, dos átomos, e esses pontos são chamados de pontos críticos de ligação (*Bond Critical Point* - BCP). Através do Laplaciano da densidade eletrônica

é possível localizar um BCP, no qual os autovalores (λ_1 , λ_2 e λ_3) de $\rho(r)$ possuem dois valores negativos (λ_1 e λ_2) e um positivo (λ_3).¹⁵

$$\nabla^2\rho(r) = \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (8)$$

As três derivadas do laplaciano são obtidas pela diagonalização de uma matriz Hessiana simétrica (3 x 3).¹⁶ Para BCPs, a soma dos sinais de λ_1 , λ_2 e λ_3 fornece o resultado (-1) + (-1) + (+1) = -1, fazendo com que a representação do BCP seja (3, -1), em que se tem um CP mínimo e dois máximos.¹⁵ Além do BCP (3, -1), a matriz Hessiana pode fornecer autovalores para outros tipos de CP de mínimos e máximos, como os Atratores Nucleares (*Nuclear Attractor* - NA) definidos como (3, -3), em que todos CP's são máximos e os Pontos Críticos de Anel (*Ring Critical Points* - RCP) definidos como (3, +1), em que se tem dois CP's mínimos e um máximo.¹⁵

Contudo, além de localizar os BCP, o $\nabla^2\rho(r)$ também fornece informação sobre a distribuição da densidade em um sistema molecular. Se o $\nabla^2\rho(r) < 0$ ou muito próximo de 0, a densidade eletrônica pode estar mais concentrada nos BCP das ligações químicas, e se o $\nabla^2\rho(r) > 0$ a densidade eletrônica pode estar mais concentrada nos núcleos dos átomos.^{15,16}

3.4 Interação Grafeno-Gás

A estrutura do grafeno puro com arranjo hexagonal é totalmente relaxada, possuem seus elétrons deslocalizados e distribuídos uniformemente sobre a superfície e a distância da ligação entre os carbonos da estrutura é de aproximadamente 1,42 Å.⁵

A folha de grafeno pura interage com os gases a uma distância de mais de 3 Å.⁴ O grafeno interage com o gás NH₃ através dos hidrogênios, já com os gases NO, N₂O e o NO₂ o grafeno puro interage pelo átomo de N.⁵ Essa interação entre o grafeno puro e os gases é de natureza fraca e ocorre entre os orbitais p, que fazem as ligações π do grafeno, e os gases; sendo assim estas interações possuem pouca capacidade de adsorção química das moléculas de gases.⁵

A dopagem do grafeno com os elementos do grupo 13 da tabela periódica (Boro, Alumínio e Gálio) quebra a deslocalização dos elétrons e cria locais de deficiência de elétrons na folha de grafeno, justamente onde está localizado o dopante. Essa deficiência de elétrons é potencializada pela transferência de carga eletrônica do dopante para os carbonos ao seu redor.^{5,18} Sendo assim, os sítios onde estão localizados os dopantes possuem: deficiência de

elétrons, orbital p vazio e estão parcialmente carregados de forma positiva, tornando os suscetíveis a receberem pares de elétrons.

De acordo com a definição ácido-base de Lewis,¹⁷ os ácidos de Lewis são aceitadores de pares de elétrons e as bases são doadoras de pares de elétrons. Sendo assim, os dopantes são ácidos de Lewis eficientes para formar pares ácido-base com os elétrons livre do nitrogênio dos gases. Dessa forma, o grafeno dopado com Boro, Alumínio ou Gálio pode formar pares ácido-base de Lewis com os gases NH_3 , NO_2 , NO e N_2O pelo átomo de N, para melhorar a capacidade de interação Grafeno-Gás.⁵

Outros fatores importantes em relação as interações ácido-base de Lewis, do sistema grafeno-gás, são: as distorções estruturais do grafeno dopado, causadas pelas interações com os gases e pelo volume do átomo dopante, e as distâncias de ligação entre os dopantes e os gases, ambas podendo indicar uma interação mais forte com os gases junto a interpretação de outras propriedades usadas para estudar o sistema.⁵

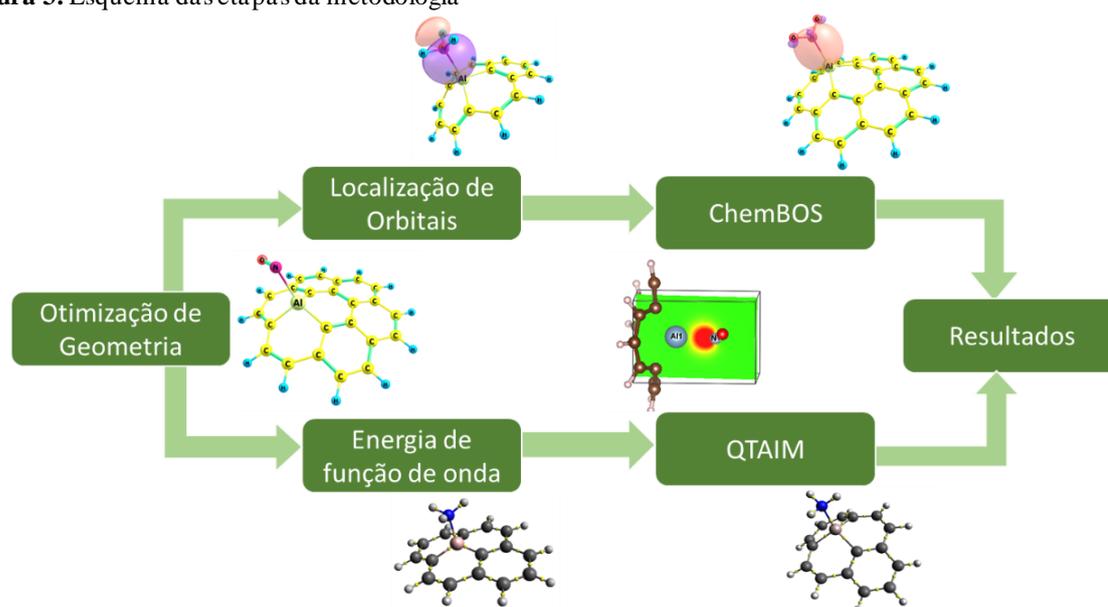
As distâncias de ligação entre os dopantes (Alumínio, Boro e Gálio) e os gases que foram encontrados na literatura^{3,4,5,18} são as seguintes: para a ligação B-N as distâncias são 1,74, 1,66, 2,20, e 1,97 Å para as moléculas NH_3 , NO_2 , NO e N_2O , respectivamente, para a ligação Al-N as distâncias são 2,01, 1,94, 1,97, e 1,99 Å para as moléculas NH_3 , NO_2 , NO e N_2O , respectivamente, e para a ligação Ga-N as distâncias são 2,09, 2,01, 2,06, e 2,03 Å para as moléculas de NH_3 , NO_2 , NO e N_2O respectivamente.

4 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

4.1 Modelos Computacionais de Análises de Ligação Química

Na metodologia empregada para produzir os resultados, utilizou-se dois modelos computacionais de análises de ligações químicas para estudar as interações químicas de interesse entre as folhas de grafeno pura e dopada com gases do efeito estufa. Ambos os modelos de análises de ligação química necessitaram das geometrias otimizadas dos sistemas moleculares da folha de grafeno e gás. O modelo de recobrimento foi um dos modelos usados para obter os resultados deste trabalho. Esse modelo precisa da localização de orbitais moleculares da ligação química de interesse para poder calcular as propriedades de recobrimento, sendo que, os orbitais moleculares podem ser calculados através do programa GAMESS. Com os orbitais moleculares localizados, as propriedades de recobrimento foram calculadas através da aplicação do programa ChemBOS e as propriedades de recobrimento das ligações de interesse foram obtidas e tabeladas. O outro modelo de ligação química empregado para obter resultados foi o modelo QTAIM, com o intuito de comparar seus resultados com os resultados obtidos através do modelo de recobrimento. Os cálculos do QTAIM foram feitos usando dados obtidos a partir de cálculos prévios feitos no programa GAMESS. Depois da obtenção dos dados necessários, submeteu-se um novo cálculo no programa Multiwfn, para obter as propriedades do modelo QTAIM. A figura 3 é um esquema das etapas de cada parte do procedimento até os resultados.

Figura 3. Esquema das etapas da metodologia



Os sistemas moleculares estudados são divididos em 4 tamanhos de folha de grafeno (figura 4) pura e dopada com Alumínio, Boro e Gálio, que interagem com 4 gases distintos,

totalizando 64 sistemas estudados. Os gases utilizados para o estudo foram: a amônia (NH_3), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2) e monóxido de nitrogênio (NO). As dopagens das folhas de grafeno foram feitas pela substituição de um dos carbonos do anel central da folha de grafeno. A figura 5 abaixo exemplifica alguns dos sistemas estudados.

Figura 4. Tamanhos da folha do Grafeno utilizadas como modelos geométricos.

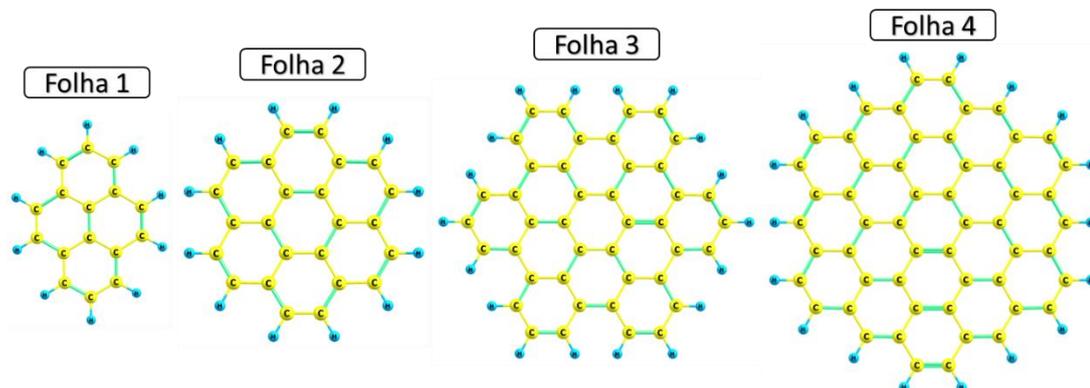
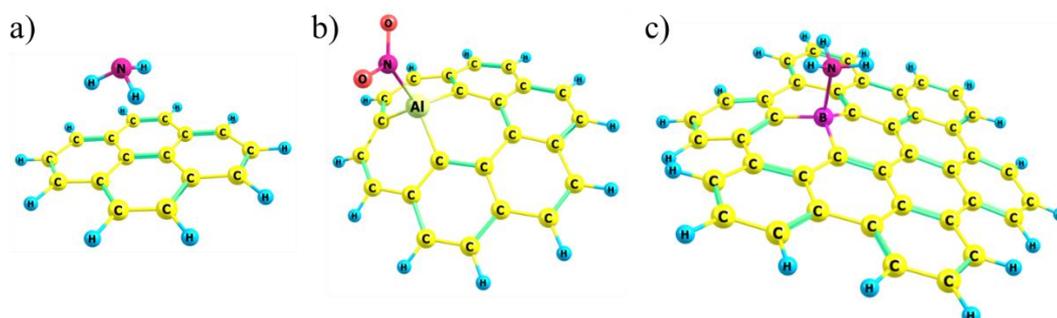


Figura 5. Exemplos de sistemas moleculares. a) Folha de grafeno tamanho 1 pura interagindo com NH_3 . b) Folha de grafeno tamanho 2 dopada com alumínio interagindo com NO_2 . c) Folha de grafeno tamanho 3 dopada com boro e interagindo com NH_3 .



4.1.1 Otimização de Geometria

Para fazer as otimizações de geometria, as moléculas foram construídas usando o arquivo *.cif* da célula unitária do grafeno, no programa de visualização e construção de moléculas GaussView. O cálculo de otimização foi feito utilizando o método DFT com o funcional ω -B97X-D. A base utilizada para o cálculo de otimização foi 6-311+G(d,p). A otimização de geometria foi executada no programa GAUSSIAN.

4.1.2 Localização de Orbitais Moleculares

O método usado para obter a localização dos Orbitais Moleculares foi o método Pipek-Mezey.¹⁹ Todos os cálculos de localização de orbitais foram feitos no programa GAMESS²⁰

utilizando o método DFT com o funcional ω -B97X-D. A base utilizada para esta etapa foi a SPK-TZP.

4.1.3 Cálculo das Propriedades de Recobrimento usando o ChemBOS

Para realizar os cálculos das propriedades de recobrimento, usando o software ChemBOS, foi necessário utilizar os orbitais moleculares da ligação química de interesse que foram localizados no passo anterior. Nesta parte foram calculadas a densidade de recobrimento (ρ_{OP}), a repulsão intra-recobrimento (J_{OP}) e a polarizabilidade de recobrimento (α_{OP}), para o orbital da ligação química entre o gás e a folha de grafeno pura e dopada. Para cada um dos orbitais do sistema grafeno-gás, foram gerados mapas de densidade eletrônica de recobrimento.

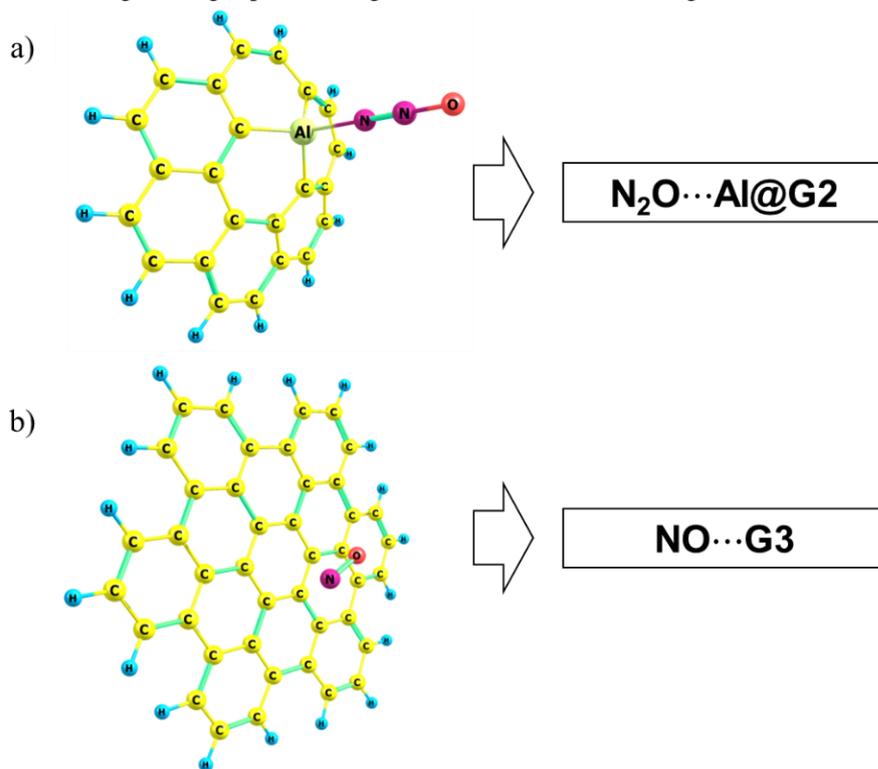
4.1.4 Análise de Topologia QTAIM

Os cálculos de análise topológica foram feitos utilizando dados de cálculos, previamente, executados no programa GAMESS, usando o funcional ω -B97X-D e a base SPK-TZP. Os cálculos prévios usaram um modelo de input para cálculo de geometria do programa GAMESS, usado pelo grupo computacional da UFPB campus II, alterando o termo RUNTYP=OPTIMIZE por AIMPAC=.TRUE., no input de geometria. Com os dados prévios foram criados arquivos para execução no software Multiwfn,²¹ que gerou os resultados das propriedades do modelo QTAIM, sendo estas: a densidade nos pontos críticos e o laplaciano da densidade dos pontos críticos das ligações entre o grafeno puro e dopado e os gases do efeito estufa.

4.2 Esquema de Nomenclatura dos Sistemas Grafeno-Gás

Esse sistema de nomenclatura consiste em sequenciar as características de cada sistema Grafenos-gás de forma a facilitar a identificação dos sistemas. A nomenclatura é feita da seguinte maneira: primeiro coloca-se a formulação química do gás que está interagindo com a folha de grafeno, em seguida coloca-se o símbolo químico do dopante (Al@, B@ e Ga@), caso o sistema seja dopado (se for um sistema de folha pura segue-se o próximo passo da nomenclatura), e por fim coloca-se a letra “G” seguido de um número entre 1 e 4 para representar tamanho a folha de grafeno do sistema molecular em questão. A figura 6 exemplifica esse esquema de nomenclatura dos sistemas moleculares Grafeno-gás.

Figura 6. Exemplo do esquema de nomenclatura. a) Sistema grafeno-gás dopado com alumínio interagindo com o óxido nitroso b) Sistema grafeno gás puro interagindo com monóxido de nitrogênio.



5 RESULTADO E DISCUSSÃO

Os resultados das propriedades de ligação química, obtidas através dos modelos OP e QTAIM, estão dispostos na tabela 1:

Tabela 1. Propriedades das ligações químicas X-N (X: Al, B, C) dos sistemas Grafeno-Gás. Distância de ligação (R, em Å), repulsão intra-recobrimento (J_{OP} , em Hartree), densidade de recobrimento (ρ_{OP} , em e), polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em Å^3), densidade no ponto crítico (ρ_{BCP} , em e/a_0^3) e o laplaciano da densidade do ponto crítico ($\nabla^2\rho_{BCP}$, em e/a_0^5).

	Sistemas	R	J_{OP}	ρ_{OP}	α_{OP}	ρ_{BCP}	$\nabla^2\rho_{BCP}$
Folha 1	1 N ₂ O...Al@G1	2,16	0,971	0,232	-1,134	0,030	0,163
	2 N ₂ O...B@G1	3,26	0,007	0,024	-0,233	0,006	0,019
	3 N ₂ O...G1	3,35	0,000	-0,002	0,046	0,005	0,018
	4 NH ₃ ...Al@G1	2,04	7,484	0,683	1,100	0,053	0,268
	5 NH ₃ ...B@G1	1,71	10,680	0,796	1,909	0,094	0,234
	6 NH ₃ ...G1	3,01	0,001	-0,043	-0,034	0,007	0,021
	7 NO...Al@G1	2,09	2,903	0,391	1,062	0,056	0,190
	8 NO...B@G1	2,17	0,749	0,195	0,139	0,058	0,092
	9 NO...G1	3,16	0,018	-0,040	-0,785	0,007	0,022
	10 NO ₂ ...Al@G1	1,95	5,821	0,553	-0,462	0,074	0,348
	11 NO ₂ ...B@G1	1,69	9,060	0,715	0,346	0,114	0,116
	12 NO ₂ ...G1	3,10	0,003	0,010	-0,732	0,009	0,025
Folha 2	13 N ₂ O...Al@G2	2,15	1,104	0,248	-1,125	0,031	0,170
	14 N ₂ O...B@G2	3,42	0,004	0,017	-0,060	0,005	0,015
	15 N ₂ O...G2	3,43	0,000	0,001	-0,070	0,004	0,016
	16 NH ₃ ...Al@G2	2,03	7,481	0,684	1,161	0,053	0,269
	17 NH ₃ ...B@G2	1,72	9,346	0,739	1,506	0,094	0,231
	18 NH ₃ ...G2	3,09	0,002	-0,016	-0,121	0,007	0,021
	19 NO...Al@G2	2,07	3,521	0,431	1,438	0,059	0,207
	20 NO...B@G2	2,20	0,991	0,227	0,860	0,058	0,089
	21 NO...G2	3,19	0,049	0,060	-0,446	0,011	0,022
	22 NO ₂ ...Al@G2	1,95	5,342	0,528	-0,686	0,074	0,347
	23 NO ₂ ...B@G2	1,70	8,818	0,706	0,492	0,111	0,116
	24 NO ₂ ...G2	3,26	0,042	0,060	-0,197	0,008	0,023
Folha 3	25 N ₂ O...Al@G3	2,14	1,194	0,257	-0,952	0,033	0,179
	26 N ₂ O...B@G3	3,36	0,010	0,029	-0,090	0,005	0,017
	27 N ₂ O...G3	3,37	0,003	0,017	-0,146	0,005	0,018
	28 NH ₃ ...Al@G3	2,03	7,187	0,671	0,838	0,055	0,273
	29 NH ₃ ...B@G3	1,71	8,028	0,676	1,432	0,095	0,238
	30 NH ₃ ...G3	2,95	0,002	0,015	0,104	0,006	0,018
	31 NO...Al@G3	2,05	4,154	0,468	1,539	0,064	0,228
	32 NO...B@G3	2,10	0,290	0,121	-5,133	0,056	0,038
	33 NO...G3	3,14				0,007	0,022
	34 NO ₂ ...Al@G3	1,95	3,920	0,440	-0,968	0,074	0,347
	35 NO ₂ ...B@G3	1,68	10,046	0,755	0,615	0,116	0,135
	36 NO ₂ ...G3	3,07				0,010	0,026

Pode-se observar que a Tabela 1 não está com os resultados de todos os sistemas descritos na metodologia. Os sistemas da Tabela 1 são para as folhas de grafeno puras e dopadas com Al@ e B@ nos tamanhos de 1 a 3. Os resultados dos sistemas para folha de grafeno puras

e dopadas com Al@ e B@ no tamanho 4, não foram finalizados a tempo, devido à alta demanda de tempo computacional. Em média, tais sistemas demoram mais de 2-3 semanas de tempo de otimização de geometria. Os sistemas com o dopante Ga@ não convergiram o campo auto-consistente. Contudo, os motivos e perspectivas para ambos são apresentados e discutidos em um tópico a seguir.

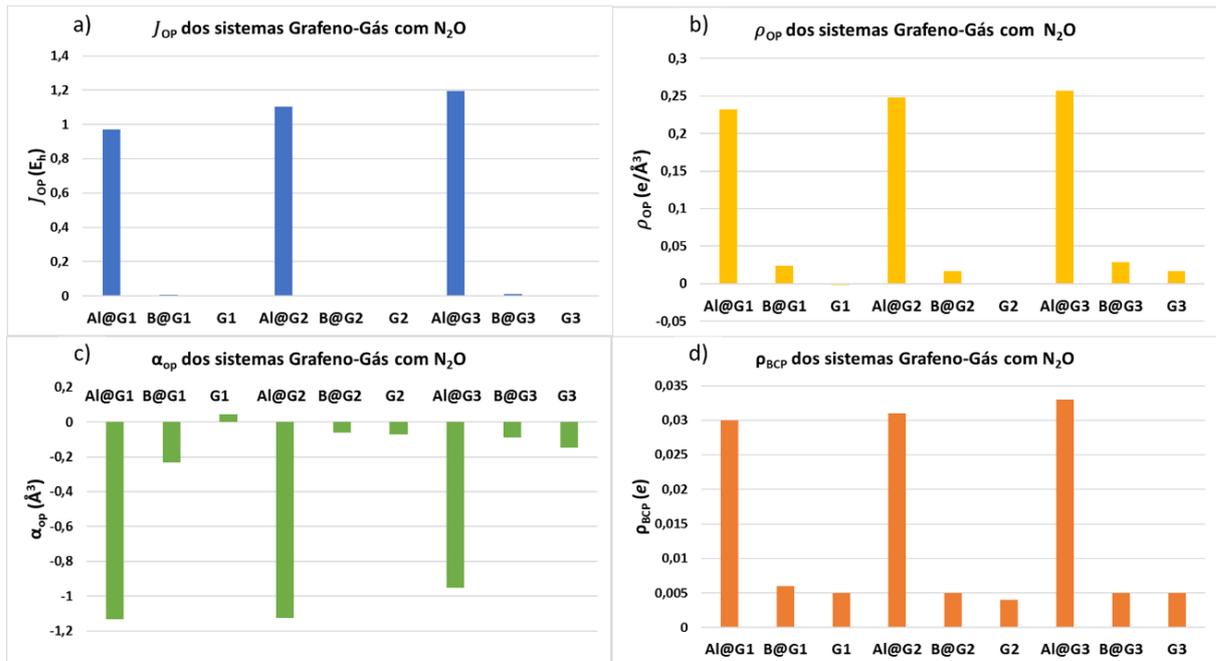
5.1 Análise do sistema Grafeno-gás fixando os Gases

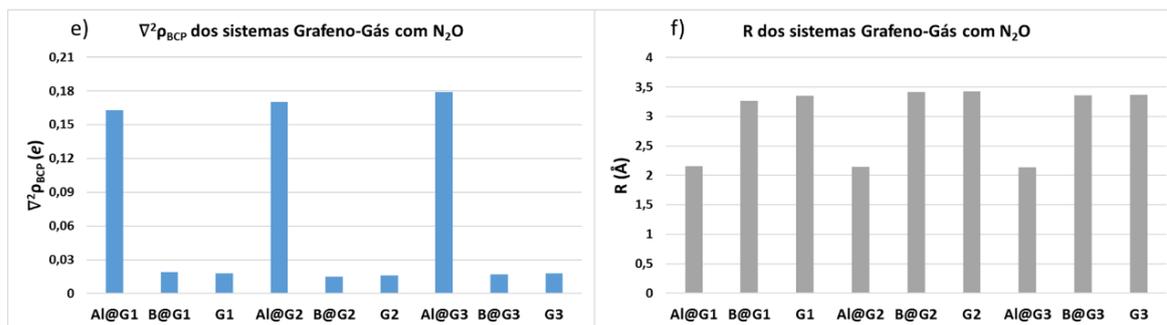
Nesta tendência de análise, os resultados são avaliados em relação a variação do dopante e do tamanho da folha de grafeno, tornando possível identificar qual tipo folha de grafeno interage mais fortemente com o gás e como o tamanho da folha de grafeno influencia na interação grafeno-gás.

5.1.1 Sistema Grafeno-Gás com N₂O

A figura 7 esquematiza os resultados das propriedades de recobrimento, das propriedades do modelo QTAIM e das distâncias de ligação, para os sistemas com grafeno Al@, B@ e puros, nos tamanhos de 1 a 3, que interagem com o gás N₂O.

Figura 7. Propriedades de recobrimento (OP), propriedades da topologia de densidade eletrônica (QTAIM) e distância de ligação para os sistemas de grafeno com o gás N₂O. a) repulsão intra-recobrimento b) densidade eletrônica de recobrimento c) polarizabilidade de recobrimento d) densidade no ponto crítico de ligação e) laplaciano da densidade no ponto crítico de ligação f) distancia de ligação





Avaliando as Figuras 7a e 7b, nota-se que os valores de J_{OP} e ρ_{OP} dos sistemas Al@, nos três tamanhos de folha, são maiores do que os valores de J_{OP} e ρ_{OP} dos sistemas puros e dopados B@ e vão aumentando com o aumento da folha. Esses resultados de ρ_{OP} e J_{OP} indicam, respectivamente, que há um compartilhamento de densidade eletrônica maior, quando o N₂O e o grafeno Al@ interagem, e que essa densidade compartilhada é mais compactada nos sistemas com Al, tendo uma alta intra-repulsão de recobrimento.

Já na Figura 7c é possível ver que os valores de α_{OP} dos sistemas Al@ são bem negativos, nos três tamanhos de folha, se comparado aos outros sistemas, além de aumentarem com o aumento do tamanho da folha de grafeno. Valores negativos de α_{OP} significam que a parcela de recobrimento do dipolo induzido é menor do que o dipolo permanente, caracterizando assim uma densidade de recobrimento menos polarizada após a aplicação do campo elétrico.

Esses resultados de α_{OP} indicam que a densidade compartilhada na ligação Al-N, entre o N₂O e o grafeno Al@, é pouco polarizável, ou seja, essa interação tem um caráter similar de uma ligação iônica, no qual a densidade eletrônica se concentra próxima aos núcleos dos átomos. Já nos sistemas puros e B@ os valores de α_{OP} são muito pequenos, porque a densidade entre ligação com o N₂O é tão baixa que os valores para as outras propriedades de recobrimento também são muito baixas. Contudo, mesmo que esses valores de α_{OP} indiquem que a ligação Al-N tenha a sua densidade mais localizada perto dos núcleos, a polarizabilidade nos sistemas com Al está de acordo com o caráter químico, ácido-base de Lewis, do sistema grafeno-gás dopado com o metal alumínio, e consequentemente, com as outras propriedades de recobrimento. Isso porque onde o alumínio está localizado, ocorre a formação de um sítio positivo na folha de grafeno gerando uma região com deficiência de elétrons, e consequentemente, uma região com carga positiva; dessa forma o par de elétrons livres do nitrogênio na extremidade do N₂O, pode formar uma interação ácido-base de Lewis forte com

o alumínio, o que causa um aumento na ρ_{OP} na ligação Al-N e um aumento do grau de compactação dessa densidade pela alta força eletrostática.

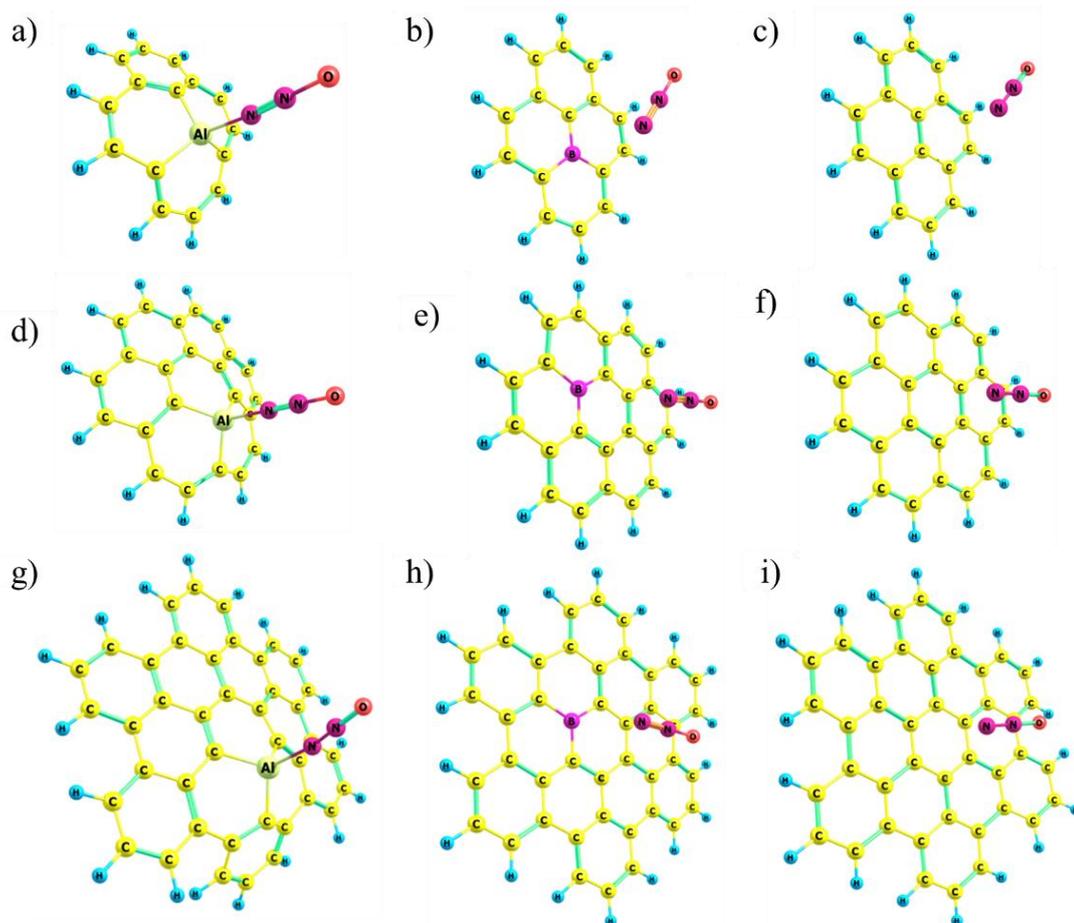
Na Figura 7d, pode-se perceber que os valores da ρ_{BCP} são maiores para os sistemas com Al, nos três tamanho de folha, indicando que a densidade compartilhada entre o N₂O e o grafeno Al@ é maior do que a densidade compartilhada entre o N₂O e o grafeno puro e B@. Já na figura 7e, nota-se que os valores do $\nabla^2\rho_{BCP}$ também são maiores para os sistemas com Al, para ambos os tamanhos. Esses valores altos do laplaciano para os sistemas Al@, se comparado aos outros sistemas, implica que a densidade nas ligações Al-N, está mais concentrada próxima aos núcleos e consequentemente tem um caráter mais iônico. Entretanto, observa-se que os valores do $\nabla^2\rho_{BCP}$ são muito pequenos para todos os sistemas, estando num intervalo entre 0 e 0,20, e isso significa que as densidades eletrônicas dos sistemas, mesmo apresentando um caráter mais iônico, também estão distribuídas nos BCP, sendo mais iônicos para os sistemas Al@. Dessa forma, os resultados do modelo QTAIM estão de acordo com o caráter químico do sistema grafeno-gás dopado com o metal alumínio e, também, são compatíveis com os resultados do modelo de recobrimento.

A figura 7f apresenta os valores de distâncias de ligação dos sistemas que interagem com N₂O, sendo que as distâncias das ligações Al-N são menores do que as distâncias dos outros sistemas, mostrando que a ligação Al-N forma uma interação ácido-base de Lewis mais forte do que os outros sistemas, em ambos os tamanhos. Dessa forma, todas as distâncias de ligação estão de acordo com ambos os resultados dos modelos de análise de ligação química usados no estudo.

As distâncias de ligação dos grafenos Al@ e puros, nos três tamanhos, estão muito próximos aos valores encontrados na literatura,¹⁻⁵ sendo que o valor de R encontrado na literatura para a ligação entre o grafeno Al@ e o N₂O é de 1,99 Å, e os valores obtidos foram 2,16, 2,15 e 2,14, para os tamanhos 1, 2 e 3, respectivamente, e o valor de R encontrado na literatura para a ligação entre o grafeno puro e o N₂O é de mais 3 Å, e os valores obtidos foram 3,35, 3,43 e 3,37, para os tamanhos 1, 2 e 3, respectivamente. Entretanto, para os sistemas B@, as distâncias de ligação B-N, para ambos os tamanhos, não condizem com o valor de R encontrado na literatura, mesmo que o R seja compatível com os resultados obtidos. O valor de R encontrado na literatura para a ligação entre o grafeno B@ e o N₂O é de 1,97 Å, sendo que os valores obtidos foram 3,26, 3,42 e 3,36, para os tamanhos 1, 2 e 3, respectivamente. Isso pode ter ocorrido devido ao boro ser um elemento, cujo o raio atômico é muito próximo ao do

carbono, não causando muito defeito na folha e não sendo um sítio com carga positiva suficiente para formar uma interação ácido-base de Lewis muito forte com o N_2O , ao contrário do que acontece com os sistemas $Al@$, que criam uma região mais carregada positivamente, devido a densidade eletrônica ser atraída pelos carbonos, e deformam mais a folha de grafeno, pelo fato do raio atômico do Al ser bem maior do que o do carbono. Com isso, os sistemas $Al@$ ficam mais estáveis com a deformação causada pela interação dopante-gás. No entanto, essa alteração superficial na folha $Al@$ torna os tamanhos do modelo de folha de grafeno insuficiente para simular uma folha de grafeno, pois algumas propriedades de ligação química variam muito com o aumento da folha e a estrutura plana do grafeno ao redor do alumínio ainda não é alcançada por completo. Na figura 8 estão esquematizadas como as estruturas dos sistemas puros e dopados interagem com o N_2O .

Figura 8. Estruturas dos sistemas puros e dopados interagindo com o N_2O . a) $N_2O...Al@G1$, b) $N_2O...B@G1$ c) $N_2O...G1$ d) $N_2O...Al@G2$ e) $N_2O...B@G2$ f) $N_2O...G2$ g) $N_2O...Al@G3$ h) $N_2O...B@G3$ i) $N_2O...G3$

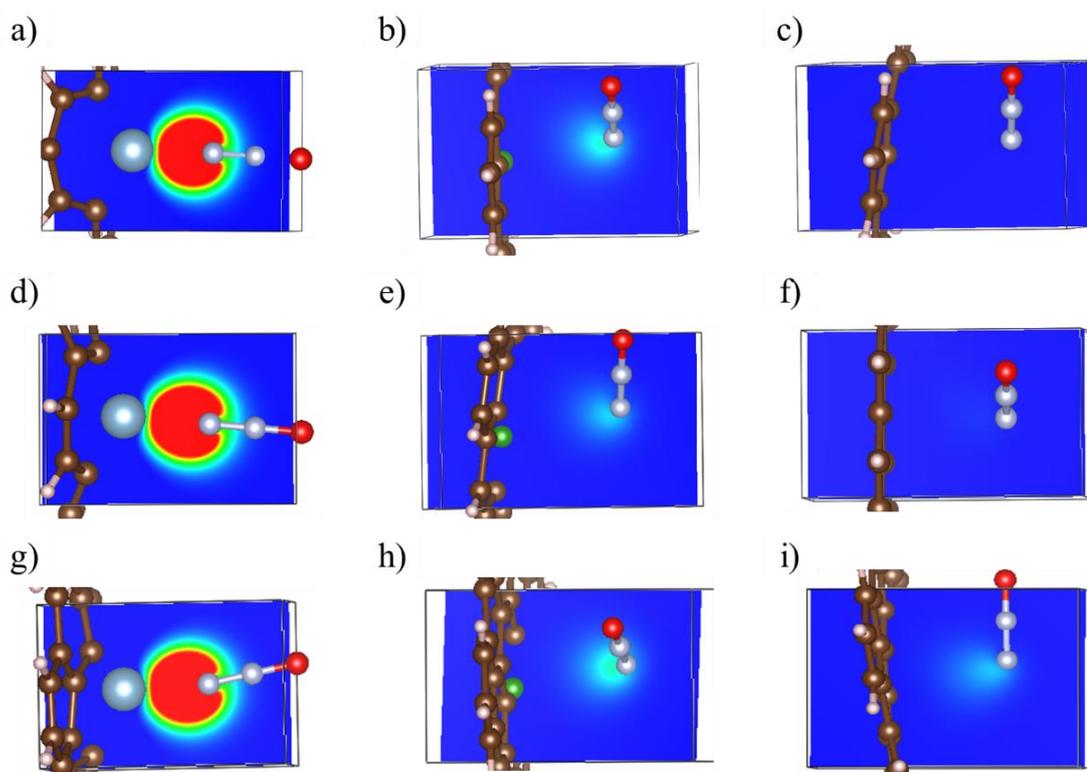


Todos os resultados mostram que os sistemas $Al@$ tem uma capacidade maior para interagir com o gás N_2O . Entretanto, os resultados do modelo de recobrimento demonstram ser mais sensíveis para determinar as propriedades de densidade eletrônica em sistemas grafeno-

gás que interagem com o N_2O e também apresentam sensibilidade a variação do tamanho da folha.

Por fim, a Figura 9 esquematiza os mapas de densidade eletrônica dos sistemas 1-3, 13-15 e 25-27 da Tabela 1 (sistemas com N_2O). Através destes mapas, foi possível realizar uma análise qualitativa da distribuição da densidade eletrônica nos sistemas que interagem com N_2O , sendo possível ver as tendências dos resultados apresentados e discutidos anteriormente. Destaca-se a visível diferença entre a densidade de recobrimento nas folhas Al@G (Figuras 9a, 9d, 9g) com o restante dos sistemas.

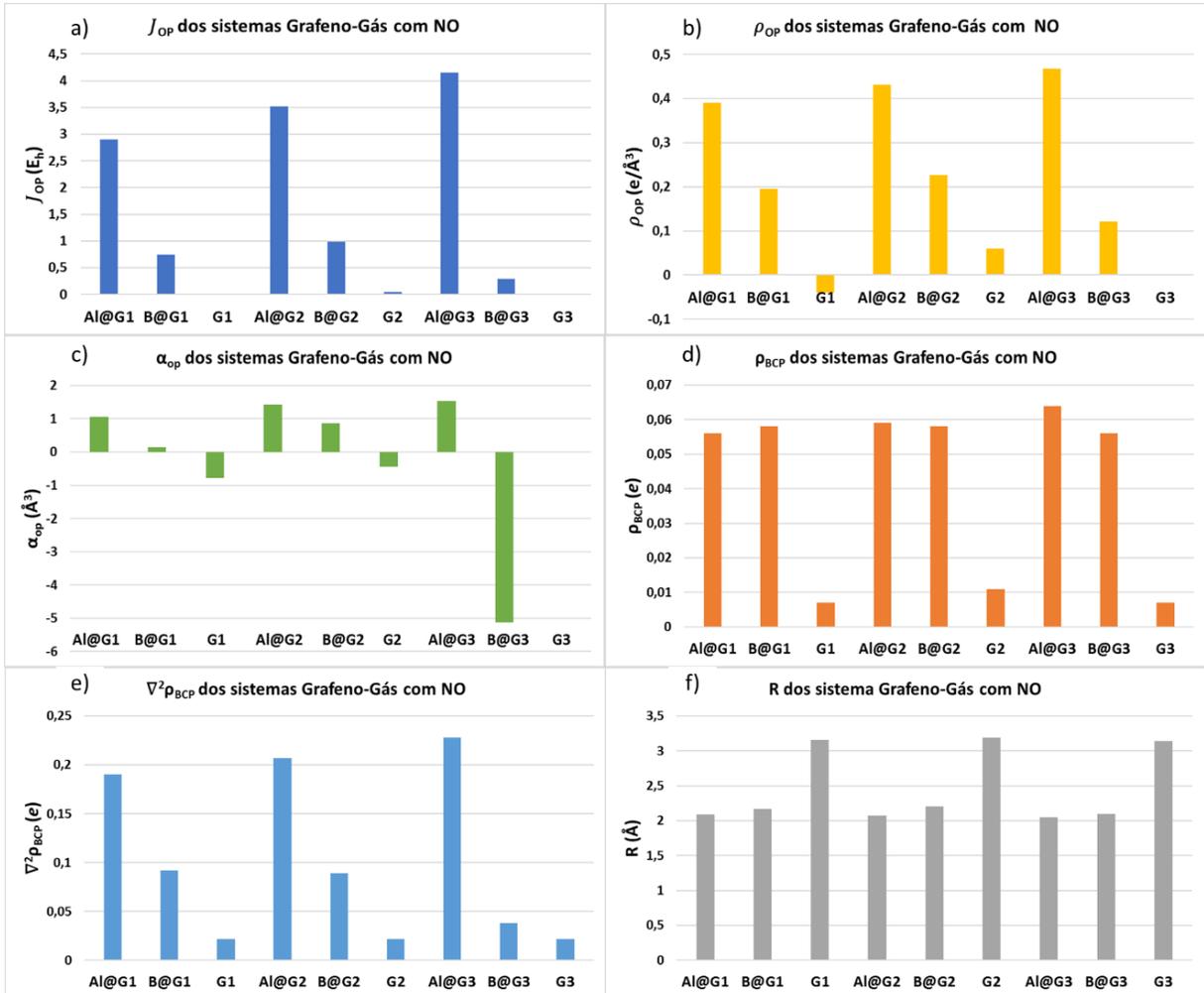
Figura 9. Mapas de densidade eletrônica dos sistemas com N_2O . a) $N_2O...Al@G1$, b) $N_2O...B@G1$ c) $N_2O...G1$ d) $N_2O...Al@G2$ e) $N_2O...B@G2$ f) $N_2O...G2$ g) $N_2O...Al@G3$ h) $N_2O...B@G3$ i) $N_2O...G3$



5.1.2 Sistema Grafeno-Gás com NO

A Figura 9 apresenta os gráficos dos resultados das propriedades de recobrimento, as propriedades QTAIM e as distâncias de ligação para os sistemas de grafeno Al@, B@ e puro, nos tamanhos de 1 a 3, que interagem com o gás NO.

Figura 10. Propriedades de recobrimento (OP), propriedades QTAIM e distância de ligação para os sistemas de grafeno com o gás NO. a) repulsão intra-recobrimento b) densidade eletrônica de recobrimento c) polarizabilidade de recobrimento d) densidade no ponto crítico de ligação e) laplaciano da densidade no ponto crítico de ligação f) distância de ligação.



Analisando a Figura 10a e 10b é possível ver que os valores de ρ_{OP} e J_{OP} são maiores nos sistemas Al@ do que nos sistemas puros e dopados com boro, em todos os tamanhos de folha. Esses resultados indicam, respectivamente, que a densidade eletrônica de recobrimento é maior quando há interação entre o NO e o grafeno Al@ e que essa densidade compartilhada tem um maior grau de compactação nos sistemas Al@, tendo uma alta intra-repulsão de recobrimento.

Na figura 10c, observa-se que os sistemas Al@ possuem o valor de α_{OP} maiores do que os outros sistemas, em ambos os tamanhos. Neste caso a densidade eletrônica distribuída nas ligações Al-N são mais polarizáveis do que as densidades eletrônicas nas ligações B-N e C-N, indicando que as ligações Al-N têm um caráter mais covalente do que as ligações B-N e C-N, indicando que a densidade eletrônica está mais compartilhada entre os átomos. Assim a α_{OP}

está de acordo com os resultados de ρ_{OP} e J_{OP} , sendo que, o aumento do grau de compactação da densidade nas ligações Al-N, é proporcional o aumento da ρ_{OP} , assim como a α_{OP} . Tudo isso mostra que os sistemas Al@ tem características baseadas em interações ácido-base de Lewis, no qual a carga transferida entre o alumínio e a NO ocorre pela força eletrostática dos átomos que formam esse par ácido-base, mantendo a densidade eletrônica bem compactada e distribuída entre a ligação. Então é possível ver que os resultados do modelo de recobrimento estão em concordância entre si e com o caráter químico dos sistemas puros e dopados.

No entanto, é possível ver que os sistemas de grafeno B@ tem uma desigualdade muito evidente comparando os tamanhos 1 e 2 com o tamanho 3, sendo que os tamanhos 1 e 2 seguem uma tendência de aumento da α_{OP} , indicando que nestes tamanhos as ligações B-N tem um caráter mais covalente, enquanto o tamanho 3 apresenta uma α_{OP} muito negativa, indicando que a ligação B-N no tamanho 3 é pouco polarizável e tem um baixo grau de covalência. Isso possivelmente acontece porque o NO é um radical, ou seja, possui elétrons desemparelhados e, por causa disso, essa molécula possivelmente interage melhor com os orbitais p dos carbonos ao redor do Boro. Todos os resultados das propriedades de recobrimento estão de acordo entre si e são compatíveis com o caráter químico dos sistemas grafeno-gás, para ambos os sistemas puros ou dopados.

Na figura 10d e 10e pode-se ver os resultados da ρ_{BCP} e $\nabla^2\rho_{BCP}$, respectivamente. É notável que a ρ_{BCP} do sistema B@ é um pouco maior do que os demais sistemas no tamanho 1, já no tamanho 2 e 3 os sistemas Al@ possuem a ρ_{BCP} maior do que os sistemas puros e B@. Contudo, este aumento de ρ_{BCP} dos sistemas Al@, em relação aos sistemas B@, é muito pouco, mas ambos os sistemas dopados apresentam densidade maior do que a folha pura. Isso indica que as interações entre o NO e os sistemas Al@ são mais fortes do que as interações do NO com os outros sistemas. Os valores do $\nabla^2\rho_{BCP}$ são maiores para os sistemas com alumínio em todos os tamanhos. Isso indica que a densidade eletrônica nos sistemas Al@ está mais concentrada nos núcleos dos átomos e, portanto, tem um caráter mais iônico e nos sistemas puros e B@ a densidade eletrônica está mais distribuída entre a ligação do grafeno com o NO. Sendo assim, é possível ver que os resultados do modelo QTAIM estão de acordo com o caráter químico dos sistemas puros, Al@ e B@, e mostram que os sistemas Al@ tem uma capacidade de interação maior do que os outros sistemas para interagir com o gás NO, à medida que o tamanho da folha de grafeno aumenta.

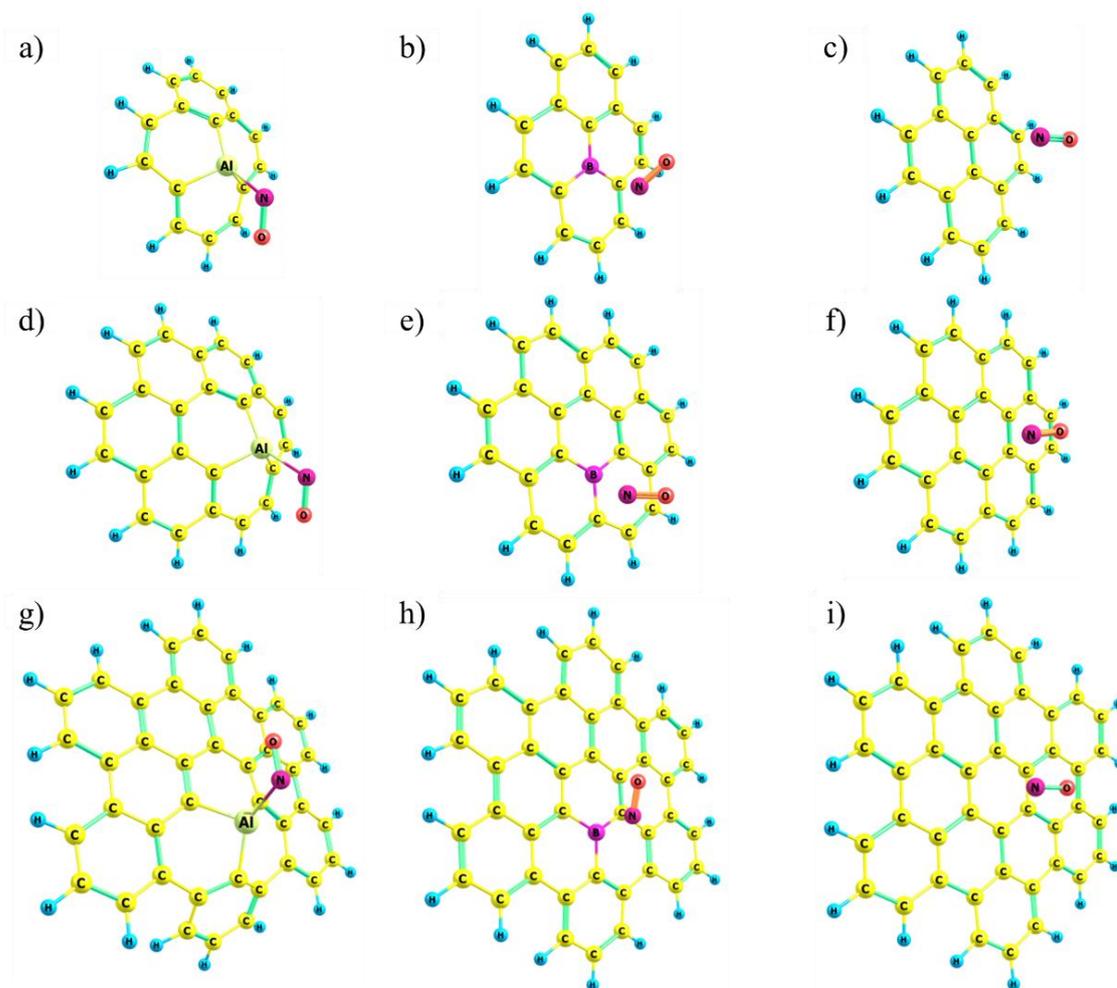
Contudo, os resultados das propriedades do modelo de recobrimento e do modelo QTAIM são um pouco divergentes. Nota-se que o modelo de recobrimento apresenta diferenças mais evidentes quanto aos valores de ρ_{OP} em relação aos sistemas Al@ e B@, já no modelo QTAIM a ρ_{BCP} dos sistemas Al@ e B@ são muito próximas, sendo possível notar uma diferença considerável a partir do tamanho 3. A α_{OP} e o $\nabla^2\rho_{BCP}$ apresentam interpretações um pouco diferentes quanto a distribuição da densidade nos sistemas, principalmente em relação aos sistemas Al@. No modelo QTAIM os resultados apontam que todos os sistemas tem caráter iônico, enquanto no modelo de recobrimento os sistemas Al@ e B@ tem caráter mais covalente. Isso possivelmente ocorre devido a maior sensibilidade do modelo de recobrimento em determinar a densidade compartilhada entre os pares ácido-base, sendo que a interação entre esses pares é tão forte que a densidade compartilhada pode chegar a apresentar esse grau de covalência. Mas, juntamente as outras propriedades de recobrimento, a α_{OP} apresenta concordância com o $\nabla^2\rho_{BCP}$. Assim, a interpretação de ambos os resultados chega em uma compatibilidade de informações e é possível ver que o modelo de recobrimento é mais sensível para analisar interações ácido-base de Lewis entre o grafeno puro e dopado e o gás NO.

Para complementar a análise dos resultados dos modelos de análise de ligações químicas, pode-se analisar as distâncias de ligação na figura 10f. As menores distâncias de ligação são apresentadas pelos sistemas Al@, indicando que a interação ácido-base de Lewis entre o grafeno Al@ e o NO é mais forte do que a interação do NO com os outros sistemas. As distâncias de ligação encontradas na literatura para os sistemas puros que interagem com o NO são maiores que 3 Å e as distâncias obtidas foram de 3,16 3,19 e 3,14, para os tamanhos 1, 2 e 3, respectivamente. Os valores de R encontrados na literatura para os sistemas Al@ que interagem com o NO são de 1,97 Å e as distâncias obtidas foram de 2,09, 2,07 e 2,05, para os tamanhos 1, 2 e 3, respectivamente. As distâncias de ligação encontradas na literatura para os sistemas B@ que interagem com o NO são de 2,20 Å e as distâncias obtidas foram de 2,17, 2,20 e 2,10, para os tamanhos 1, 2 e 3, respectivamente. Assim, observa-se que os valores de R obtidos estão compatíveis com os valores encontrados na literatura e estão de acordo com os resultados dos modelos de recobrimento e QTAIM.

Os sistemas dopados, principalmente os sistemas com alumínio, apresentam uma deformação em sua estrutura causada pela força de interação entre o dopante e o gás, fazendo com que o átomo dopante saia do plano da folha de grafeno. Assim, os sistemas grafeno-gás dopados ficam mais estáveis com a deformação causada pela interação do dopante com gás NO. Entretanto, essa alteração superficial na folha torna os tamanhos do modelo de grafeno

insuficiente para simular uma folha de grafeno, pois algumas propriedades de ligação química variam muito com o aumento da folha e a estrutura plana do grafeno ao redor do dopante e ainda não é alcançada por completo, principalmente nos sistemas Al@. Na Figura 11 estão esquematizadas como as estruturas dos sistemas puros e dopados interagem com o NO.

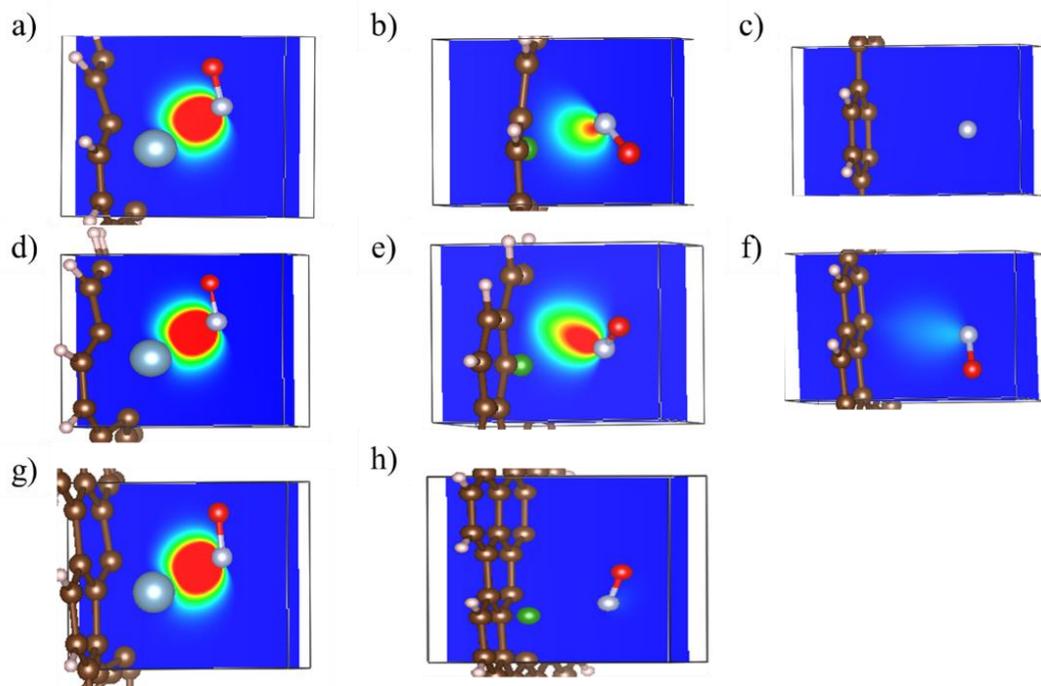
Figura 11. Estruturas dos sistemas puros e dopados interagindo com o NO. a) NO...Al@G1, b) NO...B@G1 c) NO...G1 d) NO...Al@G2 e) NO...B@G2 f) NO...G2 g) NO...Al@G3 h) NO...B@G3 i) NO...G3



Todos os resultados mostram que os sistemas Al@ tem uma capacidade maior para interagir com o gás NO. Entretanto, os resultados do modelo de recobrimento demonstram ser mais sensíveis para determinar as propriedades de densidade eletrônica em sistemas grafeno-gás que interagem com o NO.

Por fim, a Figura 12 esquematiza os mapas de densidade de recobrimento dos sistemas 7-9, 19-21 e 31-33 da Tabela 1 (sistemas com NO). Através destes mapas, pode-se realizar uma análise qualitativa da distribuição da densidade eletrônica nos sistemas que interagem com NO, sendo possível observar as tendências sistemáticas dos resultados apresentados e discutidos anteriormente.

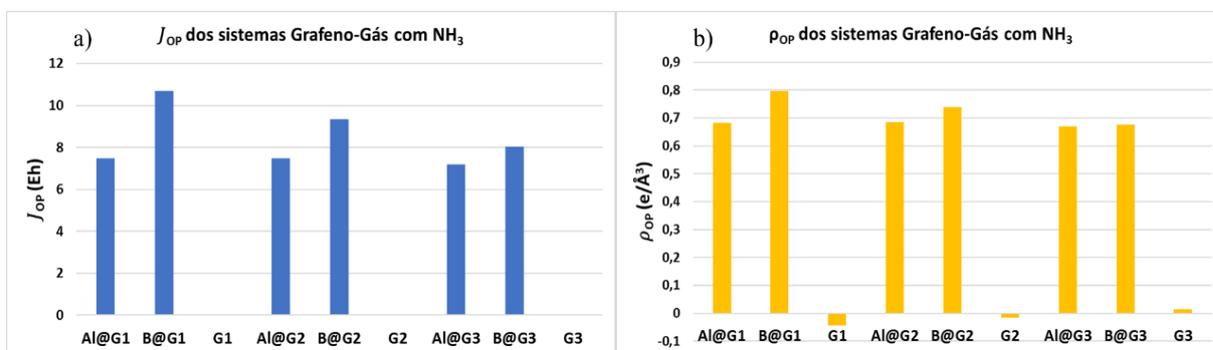
Figura 12. Mapas de densidade de recobrimento dos sistemas com NO. a) NO...Al@G1, b) NO...B@G1 c) NO...G1 d) NO...Al@G2 e) NO...B@G2 f) NO...G2 g) NO...Al@G3 h) NO...B@G3.

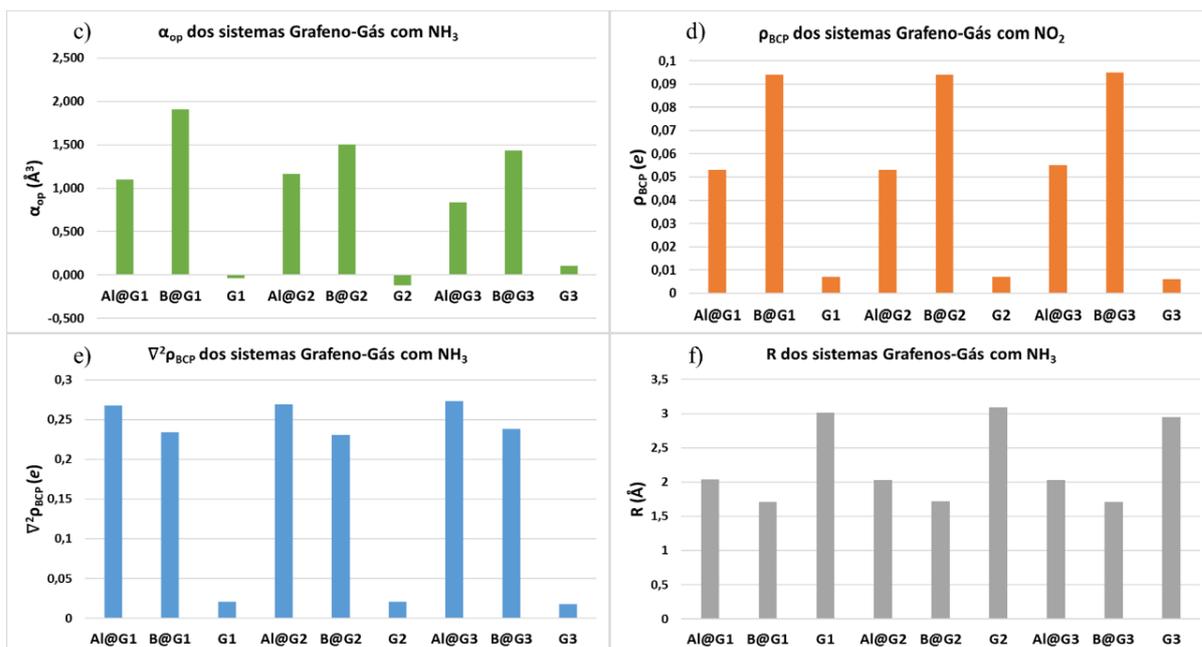


5.1.3 Sistema Grafeno-Gás com NH₃

Na figura 13 pode-se ver os gráficos dos resultados para as propriedades do modelo de recobrimento, as propriedades do modelo QTAIM e as distâncias de ligação para os sistemas de grafeno Al@, B@ e puros nos tamanhos de 1 a 3, que interagem com o gás NH₃.

Figura 13. Propriedades de recobrimento (OP), propriedades da topologia de densidade eletrônica (QTAIM) e distância de ligação para os sistemas de grafeno com o gás NH₃. a) repulsão intra-recobrimento b) densidade eletrônica de recobrimento c) polarizabilidade de recobrimento d) densidade no ponto crítico de ligação e) laplaciano da densidade no ponto crítico de ligação f) distância de ligação.





Analisando as Figuras 13a e 13b é possível ver que os resultados de J_{OP} e ρ_{OP} dos sistemas B@ são maiores do que os valores de J_{OP} e ρ_{OP} dos sistemas puros e Al@. Esses resultados de J_{OP} e ρ_{OP} indicam, respectivamente, que a repulsão da densidade eletrônica de recobrimento é maior nas interações do gás NH₃ com sistemas B@, nos três tamanhos de folha, e a densidade eletrônica compartilhada entre os sistemas B@ e o NH₃ é maior do que os demais sistemas em ambos os tamanho de folha. Contudo, os resultados de J_{OP} e ρ_{OP} dos sistemas B@ vão diminuindo com o aumento da folha enquanto os mesmos resultados para os sistemas Al@ não variam tanto e, possivelmente, o valor de ρ_{OP} no sistema Al@ no tamanho 4 seja maior do que o sistema B@ no tamanho 4, podendo seguir essa tendência em tamanhos maiores.

Na Figura 13c pode-se ver que os resultados de α_{OP} são maiores para os sistemas B@, em ambos os tamanhos, e vão diminuindo com o aumento do tamanho da folha nos sistemas dopados e aumentando com o tamanho da folha nos sistemas puros. Esses resultados indicam que a densidade eletrônica de recobrimento é mais polarizável entre ligações B-N, ou seja, tem uma maior grau de covalência do que as ligações Al-N e C-N, em ambos os tamanhos. Embora, os sistemas B@ apresentem uma maior distribuição da densidade eletrônica entre suas ligações com o NH₃, os sistemas Al@ também apresentam uma elevada distribuição da densidade eletrônica entre a região da ligação com o NH₃. Isso ocorre porque a interação entre o NH₃ e o grafeno Al@ é tão forte que a densidade eletrônica apresenta um certo grau de covalência e fica bem compacta. Esse comportamento é característico de um sistema com compartilhamento de densidade eletrônica baseado em interações ácido-base de Lewis, no qual

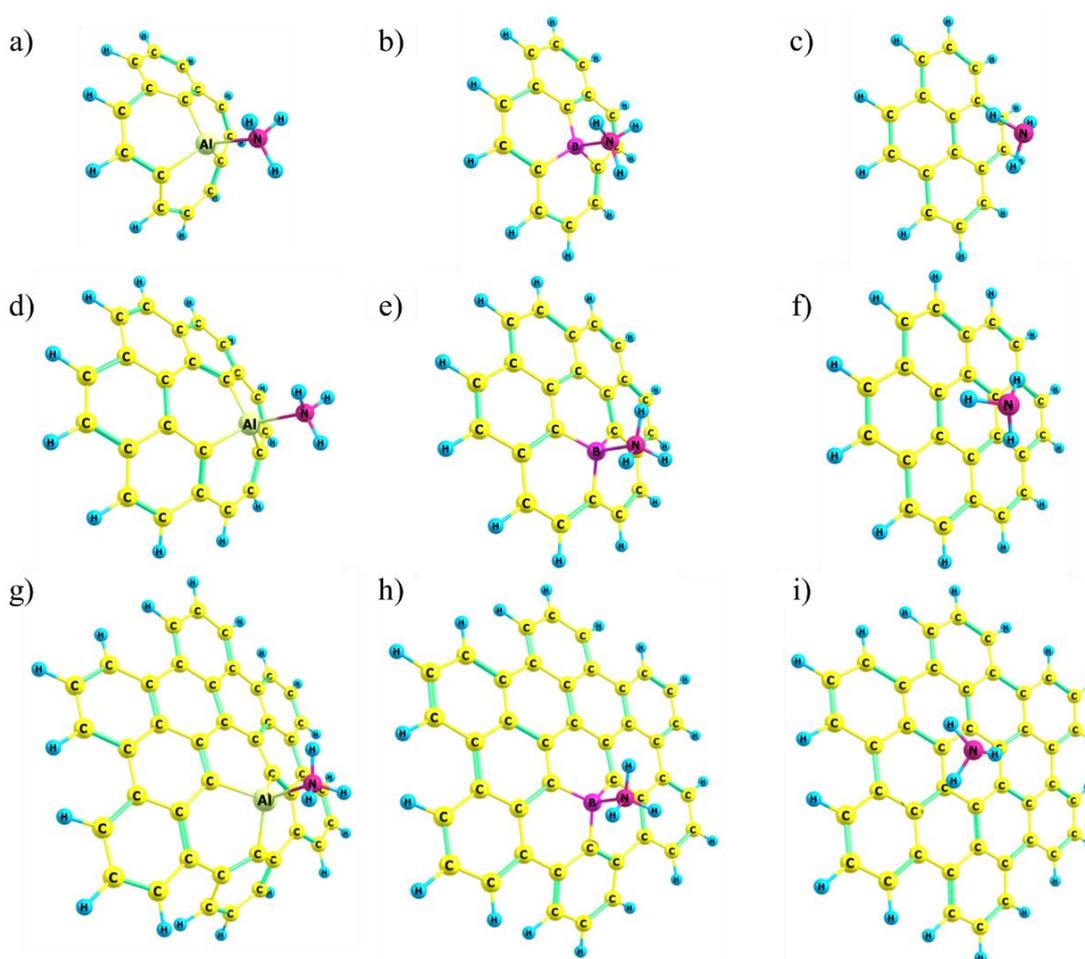
a densidade compartilhada entre o ácido e a base ocorre pela força eletrostática dos átomos que formam esse par ácido-base, mantendo a densidade eletrônica bem compactada e distribuída entre a ligação. Assim é possível ver que a α_{OP} das ligações Al-N e B-N está de acordo com os valores de ρ_{OP} e J_{OP} das ligações Al-N e B-N, e, conseqüentemente, está em concordância com o caráter químico dos respectivos sistemas grafeno-gás, ou seja, as propriedades de recobrimento são compatíveis com as características químicas do sistema grafeno-gás baseados em interações ácido-base de Lewis e mostram que o sistemas B@ tem uma capacidade maior de interagir com o gás NH₃.

Na Figura 13d e 13e é possível ver os valores de ρ_{BCP} e $\nabla^2\rho_{BCP}$, respectivamente. Os resultados da ρ_{BCP} são maiores para os sistemas B@, nos três tamanhos de folha. Já os resultados do $\nabla^2\rho_{BCP}$ são maiores para os sistemas dopados com Al@. Esses resultados indicam, respectivamente, que a densidade eletrônica compartilhada é maior nas ligações B-N do que nas ligações Al-N e C-N e a densidade eletrônica compartilhada nos sistemas Al@, se comparada a densidade dos sistemas puros e B@, está mais concentrada próxima aos núcleos dos átomos, ou seja, a ligação Al-N tem um caráter mais iônico do que as ligações B-N e C-N. Com isso pode-se ver que, de acordo com os resultados da ρ_{BCP} e $\nabla^2\rho_{BCP}$, os sistemas B@ interagem melhor com o NH₃ do que os outros sistemas. Assim os resultados do modelo QTAIM estão de acordo com o caráter químico dos sistemas grafeno-gás, baseados em interações ácido-base de Lewis e estão em concordância com os resultados do modelo de recobrimento.

Na figura 13f estão os valores de distância de ligação obtidos para os sistemas com o NH₃. As distâncias de ligação dos sistemas com o grafeno B@ são as menores, para os três tamanhos de folha, indicando que a ligação B-N é mais forte do que as ligações Al-N e C-N, por estarem em uma distância menor. Os valores de R encontrados na literatura para a ligação entre o grafeno Al@ e o NH₃ é de 2,01 Å, e os valores obtidos foram 2,04, 2,03 e 2,03 Å, para os tamanhos 1, 2 e 3, respectivamente. Os valores de R encontrados na literatura para a ligação entre o grafeno B@ e o NH₃ é de 1,74 Å, e os valores obtidos foram 1,71, 1,72 e 1,71 Å, para os tamanhos 1, 2 e 3, respectivamente. Os valores de R encontrados na literatura para a ligação entre o grafeno puro e o NH₃ é de maior de 3 Å, e os valores obtidos foram 3,01, 3,09 e 2,95 Å, para os tamanhos 1, 2 e 3, respectivamente. Esses resultados das distâncias de ligação estão de acordo com os valores de R encontrados na literatura e com os resultados dos modelos de recobrimento e QTAIM, complementando mais ainda os resultados.

Os sistemas dopados que interagem com o gás NH_3 também sofrem alteração na estrutura superficial do grafeno, causada pela força de atração entre o par ácido-base, enquanto o grafeno puro não chega a ser deformado por essa interação. Essa alteração superficial do grafeno dopado torna a interação mais estável com a saída do dopante do plano da folha de grafeno. Entretanto, essa alteração superficial na folha torna os tamanhos do modelo de grafeno insuficiente para simular uma folha de grafeno, pois algumas propriedades de ligação química variam muito com o aumento da folha e a estrutura plana do grafeno ao redor do dopante ainda não é alcançada por completo, principalmente nos sistemas Al@. Na Figura 14 é possível ver como é a conformação das estruturas de grafeno puras e dopadas interagindo com o gás NH_3 .

Figura 14. Estruturas dos sistemas puros e dopados interagindo com o NH_3 . a) $\text{NH}_3\cdots\text{Al@G1}$, b) $\text{NH}_3\cdots\text{B@G1}$ c) $\text{NH}_3\cdots\text{G1}$ d) $\text{NH}_3\cdots\text{Al@G2}$ e) $\text{NH}_3\cdots\text{B@G2}$ f) $\text{NH}_3\cdots\text{G2}$ g) $\text{NH}_3\cdots\text{Al@G3}$ h) $\text{NH}_3\cdots\text{B@G3}$ i) $\text{NH}_3\cdots\text{G3}$

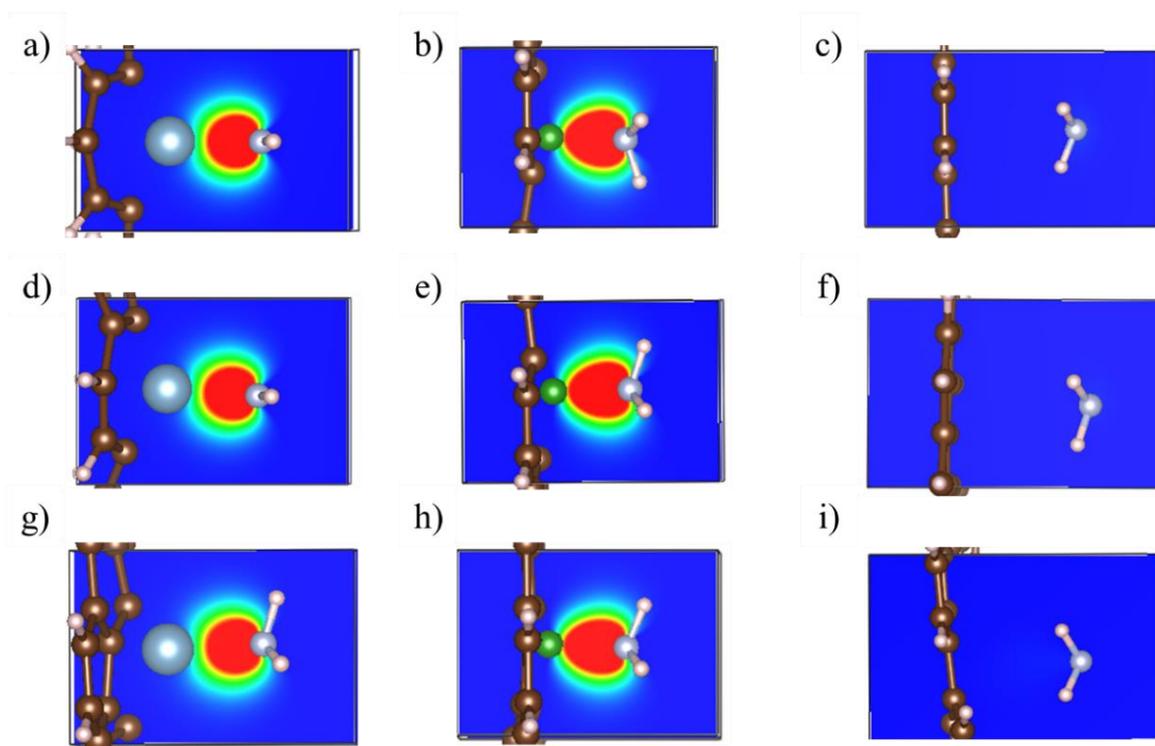


Todos os resultados mostram que os sistemas B@ tem uma capacidade maior para interagir com o gás NH_3 . No entanto, os resultados do modelo de recobrimento demonstram ser mais sensíveis ao sistema grafeno-gás que interagem com o NH_3 , apresentando variações mais acentuadas em suas propriedades, principalmente a densidade eletrônica de recobrimento. Além

disso, apresentam uma maior sensibilidade da variação das propriedades com o aumento do tamanho da folha.

A Figura 15 esquematiza os mapas de densidade eletrônica dos sistemas 7-9, 19-21, e 31-33 da Tabela 1 (sistemas com NH_3). Através destes mapas pode-se realizar uma análise qualitativa da distribuição da densidade eletrônica nos sistemas que interagem com NH_3 , sendo possível ver as tendências dos resultados apresentados e discutidos anteriormente.

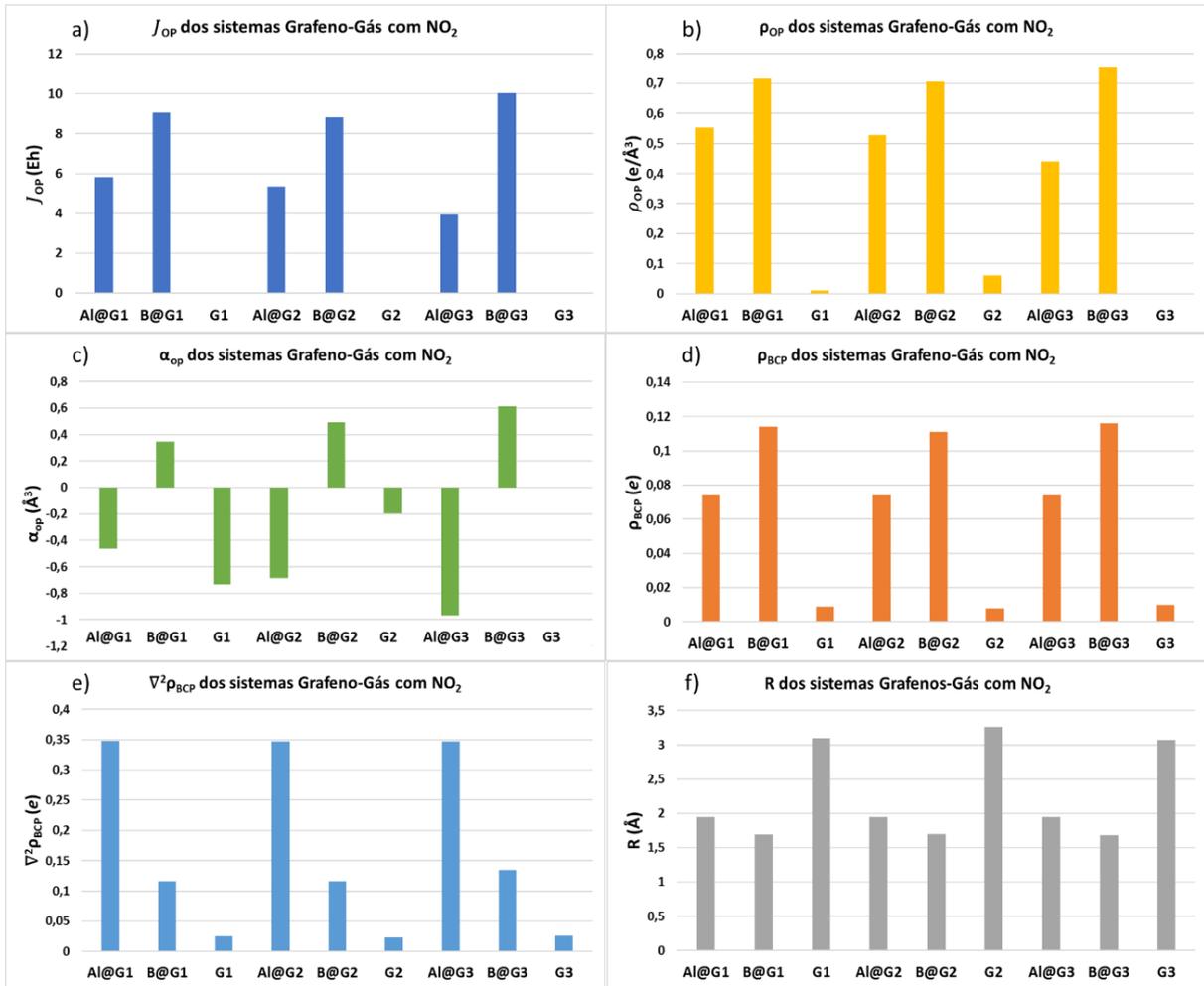
Figura 15. Mapas de densidade eletrônica dos sistemas com NH_3 . a) $\text{NH}_3\cdots\text{Al@G1}$, b) $\text{NH}_3\cdots\text{B@G1}$ c) $\text{NH}_3\cdots\text{G1}$ d) $\text{NH}_3\cdots\text{Al@G2}$ e) $\text{NH}_3\cdots\text{B@G2}$ f) $\text{NH}_3\cdots\text{G2}$ g) $\text{NH}_3\cdots\text{Al@G3}$ h) $\text{NH}_3\cdots\text{B@G3}$ i) $\text{NH}_3\cdots\text{G3}$



5.1.4 Sistema Grafeno-Gás com NO_2

A Figura 16 mostra os gráficos dos resultados das propriedades do modelo de recobrimento e do modelo QTAIM, assim com as distâncias de ligação para os sistemas com grafeno Al@, B@ e puros nos tamanhos de 1 a 3, que interagem com o gás NO_2 .

Figura 16. Propriedades da região de recobrimento (OP), propriedades da topologia de densidade eletrônica (QTAIM) e distância de ligação para os sistemas de grafeno com o gás NO_2 . a) repulsão intra-recobrimento b) densidade eletrônica de recobrimento c) polarizabilidade de recobrimento d) densidade no ponto crítico de ligação e) laplaciano da densidade no ponto crítico de ligação f) distância de ligação.



Analisando a figura 16a e 16b é possível ver os resultados de J_{OP} e ρ_{OP} , respectivamente. Nota-se que os resultados J_{OP} são maiores para os sistemas B@, em ambos os tamanhos de folha. Já para os resultados de ρ_{OP} também é possível ver a mesma tendência dos resultados de J_{OP} , no qual os valores para os sistemas B@ são maiores do que os sistemas puros e Al@, nos três tamanhos de folha, sendo possível observar também, que em ambos os resultados, as propriedades dos sistemas B@ tem uma tendência crescente em relação ao aumento do tamanho da folha, enquanto as propriedades dos sistemas Al@ decrescem com o aumento do tamanho da folha.

Esses resultados de J_{OP} e ρ_{OP} indicam, respectivamente, que a densidade de recobrimento nos sistemas B@ tem um elevado grau compactação e é maior nas ligações entre o grafeno B@ e o NO₂, do que nas ligações do NO₂ com os demais sistemas.

Na figura 16c é possível ver que os resultados de α_{OP} são maiores para os sistemas B@, em ambos os tamanhos de folha de grafeno. Isso indica que a densidade de recobrimento nas

ligações B-N é mais polarizável do que as densidades nas ligações Al-N e C-N, e, conseqüentemente, as ligações B-N tem um caráter mais covalente, ou seja, a densidade eletrônica de recobrimento da ligação B-N está mais distribuída entre a ligação. Já as densidades nas ligações Al-N e C-N são pouco polarizáveis e possivelmente apresentam um grau de covalência baixo. Os resultados de α_{OP} estão de acordo com os resultados de J_{OP} e ρ_{OP} , pois o grau de compactação e a forma com que a densidade está distribuída entre as ligações, em cada sistema, condizem com o valor de densidade que é compartilhado entre o par ácido-base de Lewis, além do mais os valores J_{OP} e α_{OP} aumentam ou diminuem de forma proporcional a ρ_{OP} . Assim todos os resultados do modelo de recobrimento estão em concordância com o caráter químico de compartilhamento de densidade eletrônica, baseada em interações ácido-base de Lewis, dos sistemas que interagem com o NO₂ e mostram que os sistemas B@ são melhores para interagir com o NO₂.

Na figura 16d e 16e é possível ver os resultados da ρ_{BCP} e $\nabla^2\rho_{BCP}$, respectivamente. Os resultados de ρ_{BCP} apresentam valores maiores para os sistemas B@, em ambos os tamanhos dos sistemas, mostrando que a densidade compartilhada entre a ligação do grafeno B@ e NO₂ é maior do que a densidade compartilhada entre o grafeno puro e Al@ e o NO₂. Os resultados do $\nabla^2\rho_{BCP}$ apresentam valores maiores para os sistemas Al@, em ambos os tamanhos de folha. Isso indica que a densidade eletrônica nos sistemas Al@ está mais concentrada nos núcleos dos átomos envolvidos na ligação, enquanto as densidades eletrônicas nos sistemas B@ e puros, estão distribuídas melhor nos BCP. Estes resultados do modelo QTAIM estão de acordo entre si e estão de acordo com as características químicas dos sistemas que interagem com o NO₂, pois os sistemas Al@ apresentam um caráter iônico maior do que os outros sistemas, enquanto os sistemas B@ apresentam um certo caráter iônico e os sistemas puros apresentam um caráter iônico menor ainda. Estes resultados de $\nabla^2\rho_{BCP}$ são diretamente proporcionais a ρ_{BCP} , por isso os resultados de $\nabla^2\rho_{BCP}$ dos sistemas puros são tão baixos em relação aos outros sistemas.

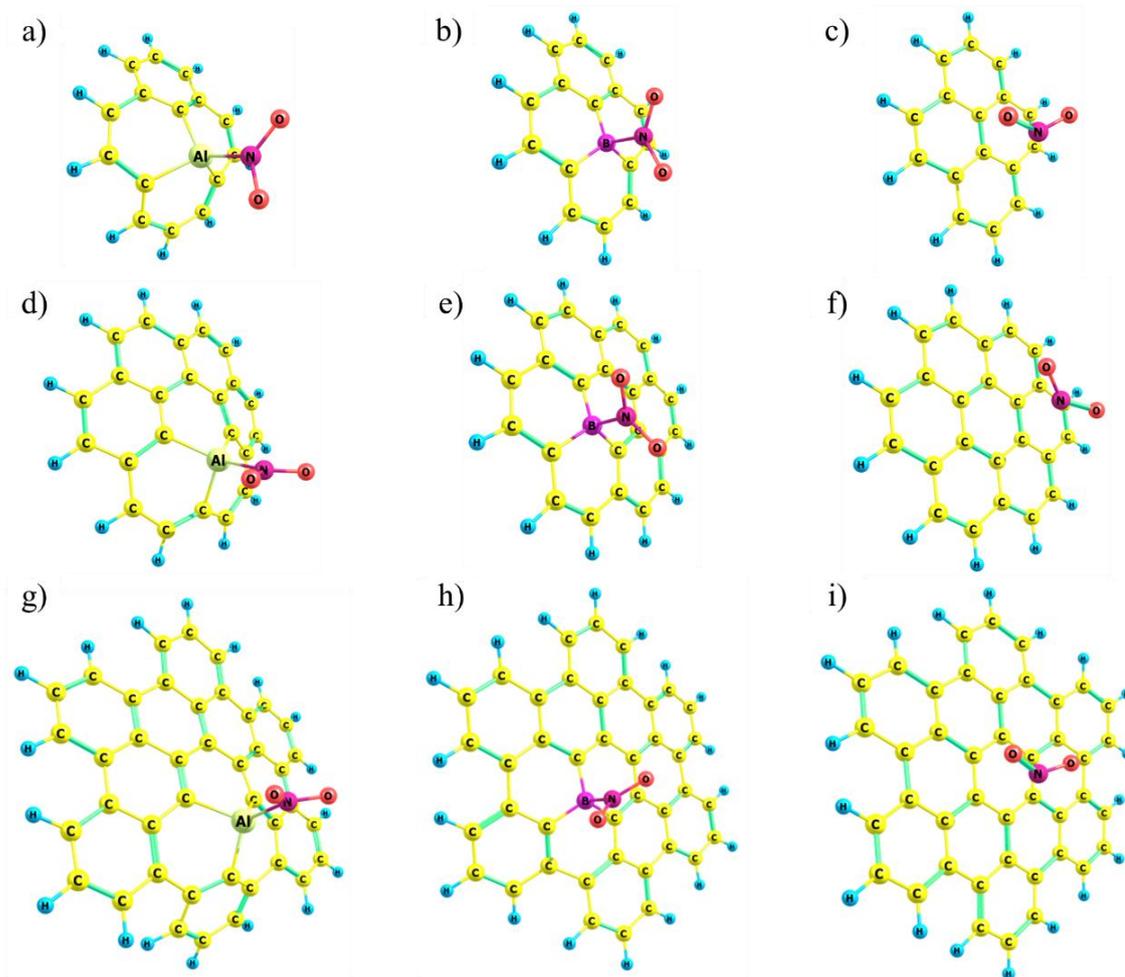
Os resultados do modelo QTAIM apresentam uma certa concordância com os resultados do modelo de recobrimento. Entretanto, nos resultados do modelo de recobrimento é possível ver os sistemas B@ apresentam um certo grau de covalência, enquanto no modelo QTAIM os sistemas B@ apresentam um caráter iônico, já os sistemas puros apresentam o menor grau de covalência no modelo de recobrimento, enquanto no modelo QTAIM apresentam o maior grau de covalência. Além do mais, a densidade eletrônica compartilhada entre o grafeno B@ e NO₂ é tão alta que pode apresentar um certo grau de covalência em relação aos outros sistemas. Essa

variação dos resultados possivelmente acontece porque o modelo de recobrimento é mais sensível para detectar a distribuição da densidade eletrônica, tanto em relação a variação do tamanho da folha, quanto em relação a mudança do dopante no grafeno, e por isso, mesmo que a densidade eletrônica dos sistemas puros sejam baixas, o modelo de recobrimento consegue determinar sua distribuição eletrônica com mais precisão.

Na figura 16f é possível ver os resultados das distâncias de ligação dos sistemas que interagem com o NO_2 . É possível ver que os sistemas B@ possuem as menores distâncias de ligação se comparados aos sistemas Al@ e puros, em ambos os tamanhos de folha. Esses resultados de distância de ligação indicam que as ligações B-N tem uma interação mais forte, do que as ligações C-N e Al-N. Além disso, esses resultados da figura 16f estão de acordo com ambos os resultados dos modelos de análise de ligação química, complementando mais ainda os resultados, mostrando que os sistemas B@ são mais eficientes para interagir com o NO_2 . Os valores de R obtidos estão equivalentes aos encontrados na literatura para as ligações do grafeno puro, Al@ e B@ com NO_2 . Os valores de R encontrados na literatura para a ligação Al-N entre o grafeno Al@ e o NO_2 é de 1,94 Å, e os valores obtidos foram 1,95, 1,95 e 1,95 Å, para os tamanhos 1, 2 e 3, respectivamente. Os valores de R encontrados na literatura para a ligação B-N entre o grafeno B@ e o NO_2 é de 1,66 Å, e os valores obtidos foram 1,69, 1,70 e 1,68 Å, para os tamanhos 1, 2 e 3, respectivamente. Os valores de R encontrados na literatura para a ligação C-N entre o grafeno puro e o NO_2 é maior que 3 Å, e os valores obtidos foram 3,10, 3,26 e 3,09 Å, para os tamanhos 1, 2 e 3, respectivamente.

Os sistemas dopados que interagem com o gás NO_2 sofrem alteração na estrutura superficial do grafeno, causada pela força de atração entre o par ácido-base, enquanto o grafeno puro não chega a ser deformado por essa interação. Essa alteração superficial do grafeno dopado torna a interação mais estável, com a saída do dopante do plano do grafeno. Entretanto, essa alteração superficial na folha torna os tamanhos do modelo de grafeno insuficiente para simular uma folha de grafeno, pois algumas propriedades de ligação química variam muito com o aumento da folha e a estrutura plana do grafeno ao redor do dopante ainda não é alcançada por completo, principalmente nos sistemas Al@. Na figura 17 é possível ver como é a conformação das estruturas de grafeno puras e dopadas interagindo com o gás NO_2 .

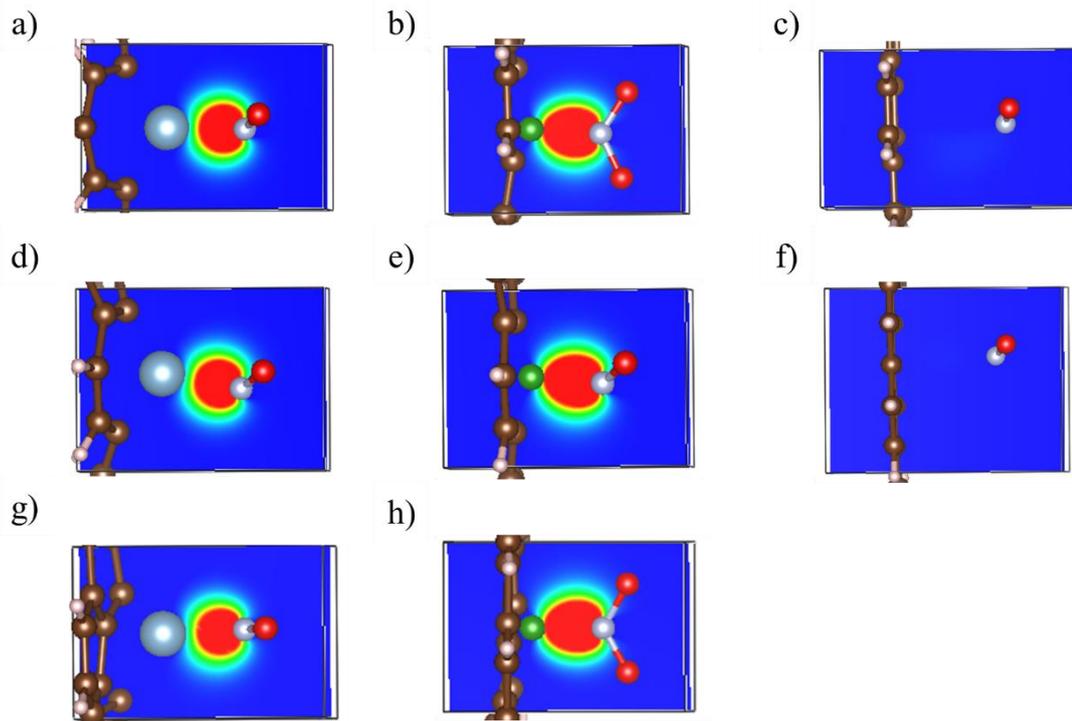
Figura 17. Estruturas dos sistemas puros e dopados interagindo com o NH_3 . a) $\text{NO}_2\text{...Al@G1}$, b) $\text{NO}_2\text{...B@G1}$ c) $\text{NO}_2\text{...G1}$ d) $\text{NO}_2\text{...Al@G2}$ e) $\text{NO}_2\text{...B@G2}$ f) $\text{NO}_2\text{...G2}$ g) $\text{NO}_2\text{...Al@G3}$ h) $\text{NO}_2\text{...B@G3}$ i) $\text{NO}_2\text{...G3}$



Todos os resultados mostram que os sistemas B@ tem uma capacidade maior para interagir com o gás NO_2 . No entanto, os resultados do modelo de recobrimento demonstram ser mais sensíveis aos sistemas grafeno-gás que interagem com o NO_2 , apresentando resultados de forma mais precisa, além de mostrarem sensibilidade à variação das propriedades com o aumento do tamanho da folha.

Por fim, a figura 18 esquematiza os mapas de densidade eletrônica dos sistemas 10-12, 22-24 e 34-36 da Tabela 1 (sistemas com NO_2). Através destes mapas pode-se realizar uma análise qualitativa da distribuição da densidade eletrônica nos sistemas que interagem com NO_2 , sendo possível ver as tendências dos resultados apresentados e discutidos anteriormente.

Figura 18. Mapas de densidade eletrônica dos sistemas com NO₂. a) NO₂...Al@G1, b) NO₂...B@G1 c) NO₂...G1 d) NO₂...Al@G2 e) NO₂...B@G2 f) NO₂...G2 g) NO₂...Al@G3 h) NO₂...B@G3 i) NO₂...G3.



5.2 Sistemas Ga@ e Sistemas no tamanho 4

Como citado anteriormente, os resultados dos sistemas Ga@ não foram obtidos por conta de problemas de convergência de geometria. Não se conseguiu identificar a razão na qual a geometria dos sistemas Ga@ não alcançaram uma geometria otimizada, e por isso não foi possível avançar com os estudos desses sistemas, culminando na falta de resultados para os sistemas Ga@. Contudo, a previsão para os Ga@ era que esses sistemas apresentassem interações com os gases de forma semelhante a interação dos sistemas Al@.

Os sistemas grafeno-gás no tamanho 4, sendo puros ou dopados, demandam muito tempo para executarem os cálculos de geometria, cálculos de localização de orbitais moleculares e cálculos de energia de função de onda, sendo os cálculos de localização de orbitais os que mais demoram, podendo levar até 2 semanas para serem completados. O principal motivo dessa alta demanda de tempo para execução dos cálculos dos sistemas do tamanho 4 é justamente o tamanho dos sistemas grafeno-gás, pois quanto mais átomos contribuem para estrutura da molécula, mais tempo demoraram os cálculos. Na tabela 2 é possível ver os poucos resultados obtidos dos sistemas no tamanho 4.

Tabela 2. Propriedades de ligação química dos sistemas Grafeno-Gás no tamanho 4. Distância de ligação (R , em Å), repulsão intra-recobrimento (J_{OP} , em Hartree), densidade de recobrimento (ρ_{OP} , em $e/\text{Å}^3$), polarizabilidade de recobrimento (α_{OP} , em Å), densidade no ponto crítico (ρ_{BCP} , em e) e o laplaciano da densidade do ponto crítico ($\nabla^2 \rho_{BCP}$, em e).

	Sistemas	R (Å)	J_{OP}	ρ_{OP}	α_{OP}	ρ_{BCP}	$\nabla^2 \rho_{BCP}$
37	N ₂ O...Al@G4	2,13	1,467	0,287	-0,889	0,034	0,189
38	N ₂ O...B @G4	3,41	-	-	-	-	-
39	N ₂ O...G4	-	-	-	-	-	-
40	NH ₃ ...Al@G4	2,03	7,473	0,677	1,032	0,055	0,275
41	NH ₃ ...B @G4	1,71	-	-	-	0,095	0,239
42	NH ₃ ...G4	3,55	-	-	-	-	-
43	NO...Al@G4	2,00	-	-	-	-	-
44	NO...B @G4	2,11	-	-	-	-	-
45	NO...G4	-	-	-	-	-	-
46	NO ₂ ...Al@G4	1,95	4,068	0,448	-1,947	-	-
47	NO ₂ ...B @G4	1,68	-	-	-	0,116	0,140
48	NO ₂ ...G4	3,07	-	-	-	-	-

Analisando a Tabela 2, observa-se que os resultados de distância de ligação foram quase completados, enquanto para as outras propriedades, foram obtidos poucos resultados. As distâncias de ligação são usadas para ratificar os resultados obtidos pelos modelos de análise de ligação, ou seja, as distâncias de ligação podem ser usadas para determinar uma perspectiva dos resultados que não foram obtidos, por nenhum dos modelos de análise de ligações químicas. Sendo assim, nos sistemas que interagem com o N₂O, é possível ver que o grafeno Al@ mantém sua capacidade de interagir melhor com o N₂O, se comparado ao grafeno B@ no tamanho 4. Além do mais, o grafeno Al@ no tamanho 4 continua mantendo sua tendência de aumento das propriedades de ligação química de acordo com o aumento da folha, indicando que a interação entre o grafeno Al@ e o N₂O fica mais forte com o aumento da folha.

Nos sistemas que interagem com o NH₃, é possível ver, através da análise perspectiva das distâncias de ligação química, que o sistema B@ mantém a capacidade de interagir melhor com o NH₃, se comparado aos demais sistemas no tamanho 4. Esta perspectiva está de acordo com os resultados apresentados pelos sistemas no tamanho 1, 2 e 3 que interagem com o NH₃. Além do mais, o sistema Al@ no tamanho 4 apresenta resultados muito próximos aos resultados nos tamanhos 1, 2 e 3, seguindo uma tendência de resultados com valores muito próximos, que variam de forma oscilante de acordo com o aumento da folha de grafeno de ambos modelos de análise de ligação química. O sistema B@ no tamanho 4, apresenta apenas valores do modelo QTAIM e esses resultados estão de acordo com os resultados no tamanho 1, 2 e 3 não variando muito de acordo com o aumento da folha. Esses poucos resultados apontam que o grafeno B@

no tamanho 4 interage melhor com o NH_3 , por seguir as tendências dos sistemas no tamanho 1, 2 e 3.

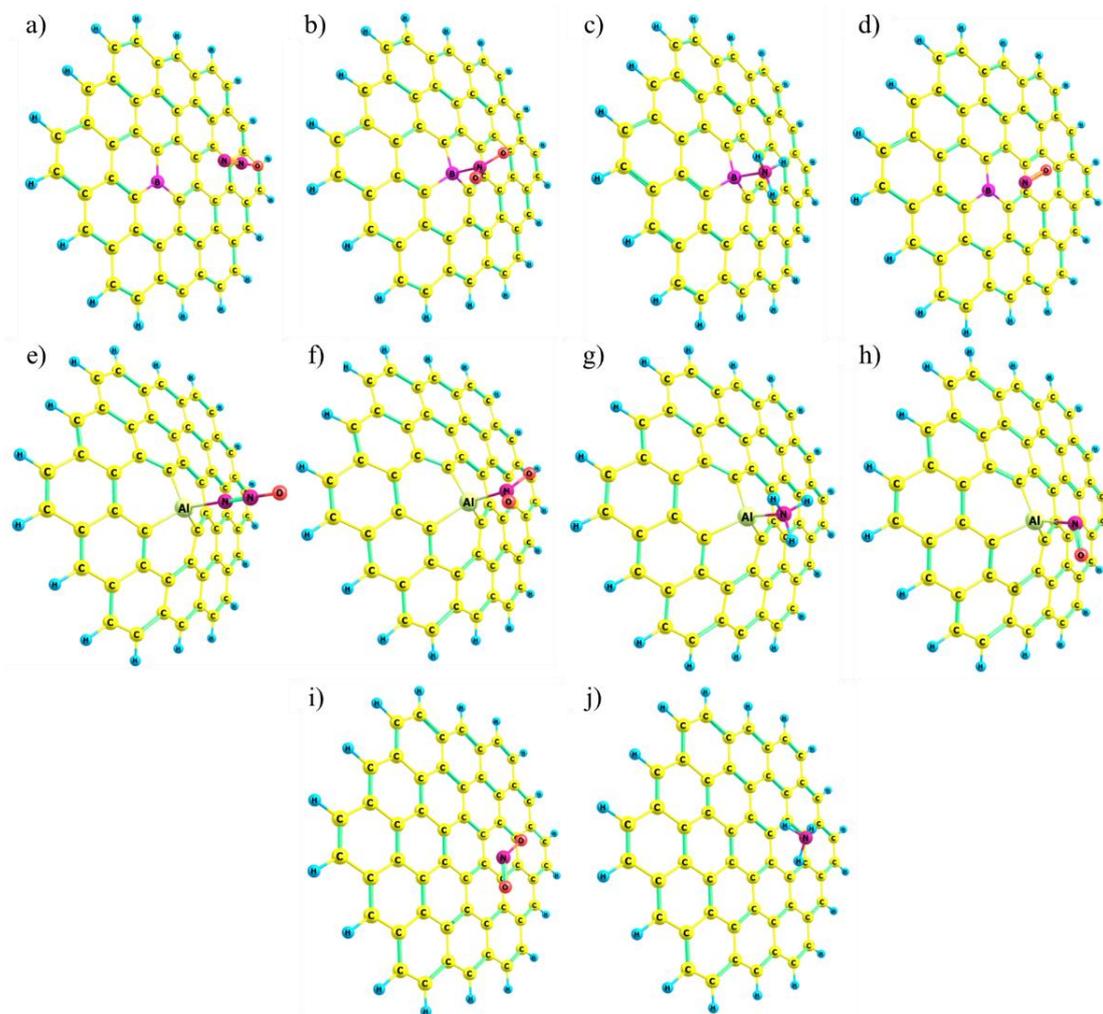
Nos sistemas que interagem com o NO , é possível ver, através da análise perspectiva das distâncias de ligação química, que o grafeno Al@ mantém a capacidade de interagir melhor com o NO , em relação ao grafeno B@ no tamanho 4. Essa análise perspectiva está de acordo com os resultados nos tamanhos 1, 2 e 3.

Nos sistemas que interagem com NO_2 , pode-se ver, através da análise perspectiva das distâncias de ligação química, que o grafeno B@ mantém a capacidade de interagir melhor com o NO_2 , em relação ao grafeno Al@ no tamanho 4. Esta perspectiva está de acordo com os resultados apresentados pelos sistemas no tamanho 1, 2 e 3 que interagem com o NO_2 . Além do mais as propriedades de recobrimento do grafeno Al@ , mostradas na tabela 2, estão próximos aos resultados apresentados no tamanho 1, 2 e 3, seguindo uma tendência decrescente de acordo com o aumento do tamanho da folha. O sistema B@ no tamanho 4 apresenta resultados do modelo QTAIM, que são sequem a mesma tendência dos resultados no tamanho 1, 2 e 3, não apresentando variação significativa em relação ao aumento do tamanho da folha. Com esses poucos resultados pode-se ter a perspectiva de que, no tamanho 4, o grafeno B@ interage melhor com o NO_2 , seguindo a mesmas tendências apresentadas nos tamanhos de 1 a 3.

Com isso, é possível ver, perspectivamente, que os sistemas grafeno-gás no tamanho 4 seguem as tendências dos tamanho menores, e outro fato que se pode acrescentar sobre a relação da variação das propriedades com o aumento da folha é que, se as propriedades não mudassem com o aumento da folha, significaria que o modelo de tamanho usado é suficiente para descrever o comportamento de uma folha de grafeno interagindo com um gás do efeito estufa a base de nitrogênio.

Na figura 19 estão esquematizadas as estruturas dos sistemas dopados e puros no tamanho 4 que interagem com os gases.

Figura 19. Estruturas dos sistemas puros e dopados interagindo com o NH_3 . a) $\text{N}_2\text{O}\dots\text{B@G4}$, b) $\text{NO}_2\dots\text{B@G4}$ c) $\text{NH}_3\dots\text{B@G4}$ d) $\text{NO}\dots\text{B@G4}$ e) $\text{N}_2\text{O}\dots\text{Al@G4}$ f) $\text{NO}_2\dots\text{Al@G4}$ g) $\text{NH}_3\dots\text{Al@G4}$ h) $\text{NO}\dots\text{Al@G3}$ i) $\text{NO}_2\dots\text{G4}$ j) $\text{NH}_3\dots\text{G4}$



6 CONCLUSÕES

Os modelos computacionais de análise de ligação química utilizados forneceram resultados coerentes com os resultados da literatura dos sistemas grafeno-gás dopados e puros, baseados em interações ácido-base de Lewis. Entretanto, o modelo de recobrimento demonstrou uma maior sensibilidade para determinar as propriedades da densidade eletrônica em sistemas grafeno-gás e também demonstrou ser mais sensível a variação do tamanho da folha de grafeno.

Pode-se concluir que o grafeno Al@ e o grafeno B@ são mais eficientes do que o grafeno puro para interagir com os gases do efeito estufa a base de nitrogênio, em todos os modelos de tamanho de folha de grafeno, formando pares ácido-base de Lewis que interagem mais fortemente com os gases.

Com isso também se conclui que o grafeno B@ tem uma capacidade melhor para interagir com os gases NO₂ e NH₃, nos tamanhos 1, 2 e 3, enquanto o grafeno Al@ tem uma capacidade melhor para interagir com os gases N₂O e NO, nos tamanhos 1, 2 e 3. Contudo, o grafeno Al@ demonstra interações muito fortes com os gases NO₂ e NH₃ também, sendo o NH₃, o gás que interage mais fortemente com o grafeno Al@.

Como os resultados no tamanho 4 para ambos os tipos de grafeno não foram completamente alcançados, suas análises foram feitas de forma parcial, não apresentando uma conclusão concreta para o trabalho. Entretanto, uma perspectiva desse trabalho é a finalização dos resultados para a folha 4, para avaliar se os modelos geométricos de folha de grafeno no tamanho 4 seguem as mesmas tendências observadas nos tamanhos 1, 2 e 3, para grafenos puros e dopados.

7 REFERÊNCIAS

- [1] CHOUDHURI, I.; PATRA, N.; MAHATA, A.; AHUJA, R.; PATHAK, B. B-N@Graphene: Highly Sensitive and Selective Gas Sensor. **J. Phys. Chem. C.** v. 119, p. 24827–24836. 2015.
- [2] WANG, X.; SUN, G.; ROUTH, P.; KIM, D.-H.; HUANG, W.; CHEN, P. Heteroatom-Doped Graphene Materials: Syntheses, Properties and Applications. **Chem. Soc. Rev.** v. 43, p. 7067–7098. 2014.
- [3] DAI, J.; YUAN, J.; GIANNOZZI, P. Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: A theoretical study. **Appl. Phys. Lett.**, v. 95, n. 4. 2009.
- [4] LV, Y.; ZHUANG, G.; WANG, J.; JIA, Y.; XIE, Q. Enhanced Role of Al or Ga-doped Graphene on the Adsorption and Dissociation of N₂O Under Electric Field. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 13, 12472–12477. 2011.
- [5] CHOUDHURI, I., SADHUKHAN, D., GARG, P., MAHATA, A., PATHA, B. Lewis Acid–Base Adducts for Improving the Selectivity and Sensitivity of Graphene Based Gas Sensors. **ACS Sens**, v. 1, p. 451–459. 2016.
- [6] BADER, R. A. Quantum theory of molecular structure and its applications. **Chemical Reviews**, v. 91, p. 893–928, 1991.
- [7] LOPEZ A.H.D., **Estudo Teórico Sobre O Efeito De Substituintes Na Estrutura Eletrônica De Supermoléculas Com Múltiplas Ligações De Hidrogênio Intermoleculares.** p. 181. (Dissertação). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2013.
- [8] SANTOS, C.V.J., **ChemBOS Software: Implementações Computacionais E Aplicação No Estudo De Ligações Químicas Em Metais Hexacarbonil Isoeletrônicos.** p. 62 (Monografia). Universidade Federal Da Paraíba, Campus II. Areia-PB, , 2019.
- [9] MOURA JR, R. T. **Propriedades da Região de Recobrimento da Ligação Química – Aplicação em Moléculas e Métodos de Embedding do Estado Sólido.** 173 f. (Tese de Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Recife, Recife. 2013.
- [10] LIMA, E. M., **Estudo Computacional Dos Adutos Ácido-Base De Lewis,** 45 f (Monografia) Centro de ciencias Agrárias, Universidade federal da Paraíba, Areia-PB, 2018.

- [11] MORGON, N. H.; Computação em química teórica: informações técnicas. Campinas – SP **Química Nova**, 2001. Vol. 24, No. 5, p. 676-682.
- [12] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular** São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- [13] MORGON, N. H., CUSTODIO, R. Teoria do funcional da densidade. **Quim. Nova**, Campinas-SP, 1995, p. 12.
- [14] BALL, D. W. **Physical Chemistry**. 2^a ed. Stamford: CENGAGE Learning, 2015.
- [15] OLIVEIRA, Boaz G., ARAÚJO, Regiane C. M. U., RAMOS, Mozart N. A topologia molecular QTAIM e a descrição mecânico-quântica de ligações de hidrogênio e ligações de di-hidrogênio. João Pessoa-PB, **Quim. Nova**, Vol. 33, No. 5, p. 1155-1162, 2010.
- [16] KUMAR, P. S. V., RAGHAVENDRA, V., SUBRAMANIAN, V.; Bader's Theory of Atoms in Molecules (AIM) and its Applications to Chemical Bonding, **J.Chem.Sci.** Vol.128, No.10, p.1527–1536, 2016.
- [17] ATKINS, P., JONES, L. **Princípios de química questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5^a Ed. Porto Alegre - SP, Bookman, 2012.
- [18] ZHANG, Y.-H., CHEN, Y.-B., ZHOU, K.-G., LIU, C.-H; ZENG, J; ZHANG, H.-L; PENG, Y. Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study. **Nanotechnology**, v. 20, p. 9, 2009.
- [19] PIPEK, J., MEZEY, P. G. J. A fast-intrinsic localization procedure applicable for ab initio and semi-empirical linear combination of atomic orbital wave functions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, p. 4916-4926, 1989.
- [20] GORDON, M. S. et. al. The Effective Fragment Potential Method: A QM-Based MM Approach to Modeling Environmental Effects in Chemistry. **American Chemical Society**, v. 105, n. 02, p. 293-307, 2001.
- [21] LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry**, v. 33, p. 580-592, 2012.