



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Lavínia Gabriela Teodoro dos Santos

**SIMULAÇÕES DE CARBONO GRAFÍTICO DOPADO POR PLASMA FRIO
ATRAVÉS DE CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA**

Florianópolis

Junho/2023

Lavínia Gabriela Teodoro dos Santos

**SIMULAÇÕES DE CARBONO GRAFÍTICO DOPADO POR PLASMA FRIO
ATRAVÉS DE CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA**

Relatório apresentado ao Departamento de
Química da Universidade Federal de Santa
Catarina como requisito parcial da disciplina
de Estágio II (QMC 5512)

Orientador: Prof. Dr. Nito Angelo Debacher

Coorientador: Prof. Dr. Luis Guilherme de
Carvalho Rego

Florianópolis

Junho/2023

Dedico este trabalho a mim mesma, pela persistência em seguir o que gosta e não desistir do que quer. À Lavínia do passado, à do presente e à do futuro.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço aos meus orientadores, Prof. Nito Angelo Debacher e Prof. Luis Guilherme de Carvalho Rego, pela paciente orientação tanto durante este trabalho, quanto durante minha atuação na iniciação científica. Os senhores têm minha total admiração e gratidão.

Agradeço à UFSC, por proporcionar ensino de qualidade e a infraestrutura necessária ao curso de química, ao CNPq, pelo fomento à pesquisa e bolsas de iniciação científica concedidas e aos professores do Departamento de Química.

Agradeço à minha família por estarem sempre ao meu lado e me incentivarem a seguir o curso e a carreira que eu tanto amo. Especialmente à minha mãe Aglai, meu pai Carlos Eduardo, meu irmão Gabriel Ian, minha avó Sônia, meu avô Vanderlei (*in memoriam*), minha tia Deniara (*in memoriam*) e meu tio Yêmuri. Vocês foram, sem dúvidas, essenciais para formar quem eu hoje me tornei.

Agradeço ao meu namorado Luís Fernando, que esteve a todo momento ao meu lado, nas horas tristes para me dar suporte e nas horas felizes para comemorar comigo.

Agradeço às minhas companheiras Katy e Nami, pelas longas sonecas ao meu lado enquanto eu estudava, por acompanhar as aulas remotas comigo e sempre darem carinho e amor, seja com um 'lambeijo' vindo da Katy ou uma mordida ou arranhada de amor vinda da Nami.

Agradeço às melhores amigas, de longa data, Louise e Giovanna. Mesmo de longe, sempre estivemos juntas.

Agradeço às amigas que ganhei ao longo da graduação que compartilharam comigo angústias e, principalmente, alegrias: Nathália, Heloisa e

Juliana. A amizade de vocês certamente me deu forças para seguir o caminho que eu amo.

Agradeço à Driélle, pela orientação nos meus primeiros passos na caminhada acadêmica: o começo da minha primeira iniciação científica. Nossas conversas foram muito valiosas e me ajudaram a seguir o que eu sempre gostei.

Agradeço ao Departamento de Física pela disposição para resolver a burocracia quando eu quis cursar duas disciplinas oferecidas por eles como optativas. Aqui, aproveito para agradecer especialmente à Prof. Débora Peres Menezes, pelas aulas de Física Nuclear, pelos conselhos acadêmicos e o incentivo a mulheres na ciência.

Agradeço a todos os colegas e professores que passaram por minha trajetória e que ajudaram, de alguma forma, na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	9
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	10
2.1 Carbono.....	10
2.1.1 Grafite expandida.....	11
2.2 Plasma frio.....	13
2.2.1 Inserção de Heteroátomos.....	13
2.3 Técnicas de análise.....	16
2.3.1 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS).....	16
2.4 Química Computacional	17
2.4.1 Métodos Clássicos.....	18
2.5 Métodos Semi-empíricos.....	18
2.5.1 Métodos baseados no funcional da densidade DFT (Density Functional Theory)	19
2.5.1.2 Teoria do Funcional da Densidade na aproximação Tight Binding (DFT-TB).....	22
2.5.1.2.1 Carga médico-assistente no DFT-TB (SCC-DFTB)	23
3 OBJETIVOS.....	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1 Segurança no laboratório.....	31
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1 Energia dos defeitos.....	32
5.2 Não convergência de SCC.....	34
5.3 Nível de Fermi.....	36
6 CONCLUSÃO.....	44
7 REFERÊNCIAS.....	45

RESUMO

Materiais de carbono grafíticos dopados com átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio apresentam mudanças significativas em suas propriedades, sendo possível sua aplicação em baterias e supercapacitores. A utilização de plasma frio em atmosferas específicas modifica a superfície das amostras, realizando a dopagem. A partir de cálculos computacionais, o presente trabalho busca determinar a energia de formação de alguns dos defeitos gerados neste tratamento, bem como analisar os efeitos da dopagem no nível de Fermi da estrutura. Compara-se, ainda, resultados obtidos em relação à otimização da geometria e a utilização de SCC (*self consistent charge*). A energia de formação dos defeitos N=O e C=O foram as de menor valor, indicando que as bordas são mais reativas. A inserção de um defeito no meio da estrutura (como nitrogênio grafítico) altera significativamente a densidade de estados na região do Nível de Fermi.

Palavras-chave: carbono grafítico; plasma frio; química computacional; estrutura eletrônica; otimização de geometria.

ABSTRACT

Carbon graphitic materials doped with nitrogen, sulfur, and oxygen atoms show significant changes in their properties, making their application in batteries and supercapacitors possible. The use of non-thermal plasma in specific atmospheres modifies the samples' surface, causing the doping. Using computational calculations, the present work seeks to determine the formation energy of some of the defects generated in this treatment, as well as to analyze the effects of doping on the Fermi level of the structure. It also compares the obtained results regarding the geometry optimization and the use of SCC (self consistent charge). The formation energy of the N=O and C=O defects were the lowest ones, suggesting that the edges are more reactive. The insertion of a defect in the middle of the structure (such as graphitic nitrogen) significantly changes the density of states in the Fermi Level region.

Key words: graphitic carbon; non-thermal plasma; computational chemistry; electronic structure; geometry optimization.

1 INTRODUÇÃO

A dopagem da grafite por nitrogênio, dependendo da forma e da espécie inserida (N, N₂, NH₂, NO, NO₂), pode alterar significativamente suas propriedades, já que influencia nas propriedades magnéticas, eletrônicas e ópticas da matriz. Análises químicas nem sempre permitem determinar de maneira simples a posição e a forma em que o heteroátomo está inserido na matriz. Portanto, cálculos computacionais e simulações podem auxiliar análises químicas na elucidação de estruturas complexas, como em reações induzidas por plasma frio. O tratamento por plasma frio em atmosferas específicas possibilita modificações na superfície das amostras e pode ser utilizado para diversos propósitos, desde a modificação de superfícies poliméricas para o aumento de hidrofobicidade em aplicações industriais, até a inserção de heteroátomos em matrizes carbônicas para aplicações em supercapacitores, por exemplo. Neste cenário, busca-se simular características das estruturas resultantes da inserção de heteroátomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre por plasma frio em matrizes de carbono grafítico.

Com o avanço dos métodos computacionais e da tecnologia de *hardware*, a química computacional se mostra cada vez mais importante para simular processos químicos. O que antes, muitas vezes, poderia somente ser obtido com equipamentos de alto custo e complexidade, pode hoje ser simulado usando um computador de uso pessoal. A simulação permite avaliar processos usando dados experimentais previamente existentes e, desta forma, prever e aumentar a sua eficiência ou simular e propor rotas alternativas.

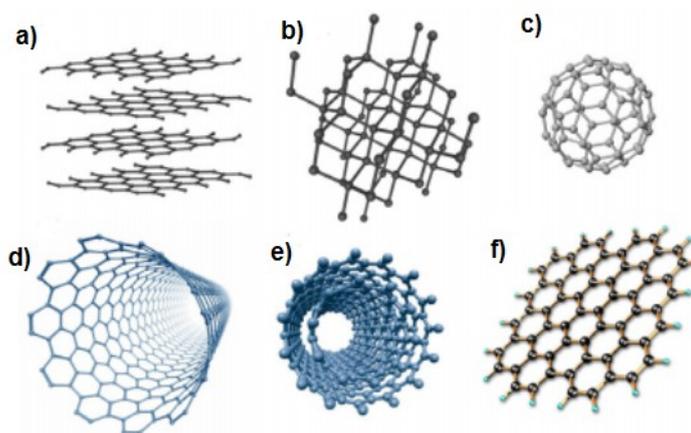
Neste trabalho utilizamos a Teoria do Funcional de Densidade na aproximação de Tight-Binding (DFT-TB) para calcular a energia de heteroátomos na grafite expandida e, assim, determinar a energia de formação de defeitos e impurezas no material. Os resultados obtidos podem auxiliar na obtenção de materiais dopados de alta eficiência para aplicação em baterias e supercapacitores.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CARBONO

O carbono apresenta diversos alótropos^{1a} de grande relevância científica. Alguns alótropos do carbono são apresentados na Figura 1¹.

Figura 1 – Alótropos do carbono: a) grafite, b) diamante, c) fulereno, d) nanotubo de carbono de parede simples, e) nanotubo de carbono de parede múltipla e f) grafeno.



Fonte: Zarbin, et

a¹

Na Figura 1 (a) tem-se a grafite, alótropo^{1a} no qual encontra-se o carbono hibridizado de forma sp^2 , que é formado por camadas de grafeno (Figura 1, (f)) empilhadas e ligadas entre si por potenciais de Van der Waals. A grafite apresenta boa condutividade elétrica e térmica, diferentemente do diamante (Figura 1, (b)), que é um isolante elétrico e os átomos de carbono em sua estrutura encontram-se hibridizados na forma sp^3 .² O diamante é um material transparente que apresenta alta dureza e possui uma estrutura cristalina que leva seu nome, bem como uma alta condutividade térmica devido ao seu arranjo cristalino³.

Os fulerenos, Figura 1 (c), são nanomoléculas esferoidais estáveis formadas exclusivamente por átomos de carbono. Sua descoberta foi realizada por H. W. Kroto, R. F. Curl e R. E. Smalley, que foram agraciados com o Nobel de Química em 1996⁴. Outro alótropo que proporcionou um prêmio Nobel (de Física) em 2010 foi o grafeno (Figura 1, (f)), que teve suas propriedades investigadas experimentalmente por Andre Geim and Konstantin Novoselov⁵. Por fim, os nanotubos de carbono (Figura 1, (d)), são tubos com

^{1a} Alótropos são substâncias simples, formadas pelo mesmo elemento, mas que apresentam geometria e propriedades diferentes entre si.

diâmetro na ordem de nanômetros, feitos a partir de folhas de grafeno. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (Figura 1, (e)) são formados por nanotubos concêntricos com espaçamento entre camadas de 3,4 Å⁶.

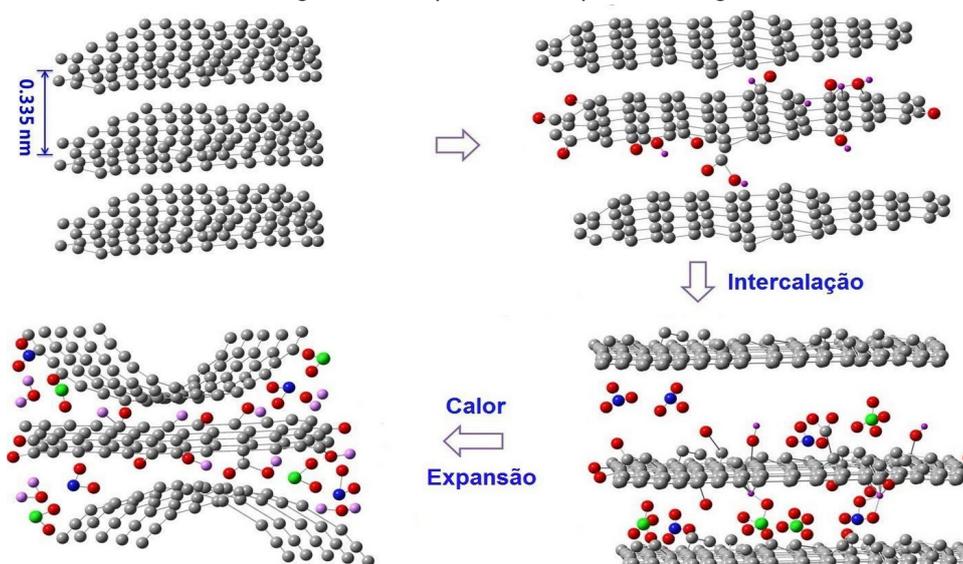
Além disso, deve-se ressaltar a importância biológica do carbono, uma vez que o DNA e o RNA são polímeros de nucleotídeos formados por carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio⁷.

2.1.1 Grafite expandida

A grafite pode ser modificada tanto física quanto quimicamente por diferentes métodos, dependendo do propósito. Como exemplo, pode-se destacar os compostos de intercalação (Graphite Intercalation Compounds, GICs), os quais dão origem à grafite expandida. Neste caso, as espécies utilizadas no tratamento são incluídas nos interstícios interplanares da grafite, mantendo a estrutura de camadas^{2,8}.

Quando determinados GICs são aquecidos acima de uma temperatura crítica ocorre uma expansão, formando, assim, a grafite esfoliada ou expandida. A exfoliação é um processo caracterizado pela vaporização do composto que está intercalado na grafite, o que leva a um aumento na distância entre as camadas de carbono devido a propriedades do intercalante⁹. No caso de intercalação por oxidação, os átomos de oxigênio permanecem ligados à grafite. Este processo é comumente realizado a partir de aquecimento externo, mas já foram reportados outros métodos de aquecimento como por resistência elétrica, indução, laser, infravermelho e microondas^{2,8}. A Figura 2 apresenta um esquema de como o processo ocorre¹⁰.

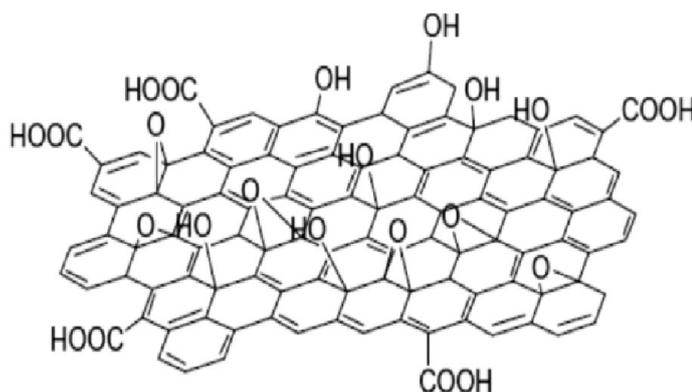
Figura 2 - Esquema de expansão da grafite



Fonte: Peng, *et al* (Adaptado)¹⁰

Como exemplos de compostos intercalantes podem ser citados os grupos oxigenados, que dão origem à grafite oxidada¹¹. A Figura 3 apresenta a estrutura de um fragmento de grafite oxidada¹².

Figura 3 - Exemplo de um fragmento de grafite oxidada



Fonte: Mattei¹²

Os métodos utilizados para a oxidação da grafite, até a década de 1950, eram de condições extremas, perigosos e de longa duração. O método Hummers, de 1957, foi considerado inovador, relativamente seguro e rápido, e ainda é usado nos dias atuais. O método utiliza uma mistura anidra de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio¹³. Estudos recentes avaliaram a eficiência de alguns métodos de oxidação da grafite, tais como simples aquecimento, método químico, termoquímico e mecanoquímico¹⁴.

Entre os vários métodos usados para oxidar e expandir a grafite pode-se citar, ainda, o plasma frio desenvolvido pelo grupo de pesquisa Plasma Aplicado em Processos Químicos⁸, do Departamento de Química da UFSC. Nesta técnica, utilizam-se descargas de alta tensão entre eletrodos em uma atmosfera específica visando a inserção de heteroátomos.

2.2 PLASMA FRIO

O plasma é um gás ionizado e pode ser considerado o quarto estado da matéria¹⁵. Sendo assim, pode-se caracterizá-lo pela sua temperatura, que depende da energia cinética das espécies do meio (elétron (T_e), íons (T_i) e espécies neutras “pesadas”, como átomos e moléculas (T_g))^{16,17}. Nas condições em que $T_g \approx T_e \approx T_i$, o plasma é definido como térmico e encontra-se em equilíbrio termodinâmico local. Já quando $T_e \gg T_g$ e $T_e > T_i > T_g$, o plasma está fora do equilíbrio termodinâmico e é conhecido como plasma frio^{15,18}.

2.2.1 Inserção de Heteroátomos

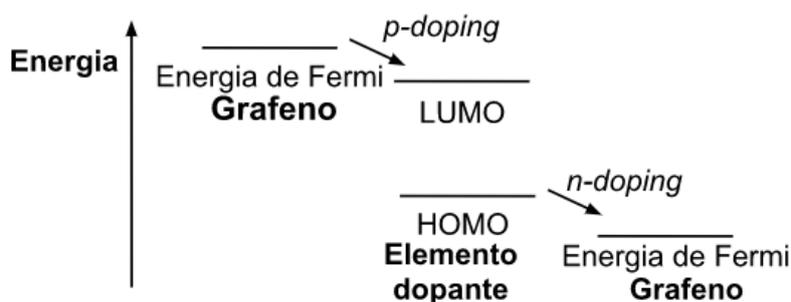
Ao utilizar-se o plasma frio em grafite expandida, sob uma atmosfera específica, pode-se inserir heteroátomos. Este processo também é conhecido como dopagem. Este método é usado pelo grupo de pesquisa Plasma Aplicado em Processos Químicos coordenado pelo Prof. Nito A. Debacher, no Departamento de Química da UFSC. Amostras de carbono grafítico, amorfo, nanotubos e grafeno tratados por este método em atmosferas de N_2 e SO_2 apresentaram, por análises de Espectroscopia de fotoelétrons ejetados por Raio X (XPS), a inserção de heteroátomos em diferentes proporções¹⁹.

A inserção de heteroátomos na matriz de carbono altera de forma significativa a estrutura eletrônica do material, devido a uma redistribuição de cargas na matriz carbônica, aumentando, assim, sua reatividade. Esse tipo de procedimento pode ser realizado a partir de sua síntese, ou posteriormente, sendo que a última tende a ocorrer majoritariamente em bordas e defeitos, enquanto que a primeira pode ocorrer por todo o material^{19,20,21}.

Os elementos dopantes ou heteroátomos podem ser classificados como doadores (*n-doping* ou *electron doping*) ou aceitadores (*p-doping* ou *hole doping*) de elétrons e sua ocorrência depende da energia do HOMO (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia) e LUMO (Orbital Molecular Não Ocupado de Menor Energia) do elemento em relação à

energia do nível ocupado mais energético da folha de grafeno (Energia de Fermi), vide Figura 4. Se a Energia de Fermi do grafeno for menor do que a energia do HOMO do elemento dopante, a carga é transferida do material dopante para o grafeno (*n-doping*). Entretanto, se a Energia de Fermi do grafeno for maior do que a energia do LUMO do elemento, a carga é transferida do grafeno para o dopante (*p-doping*) (Figura 4)^{19,22}.

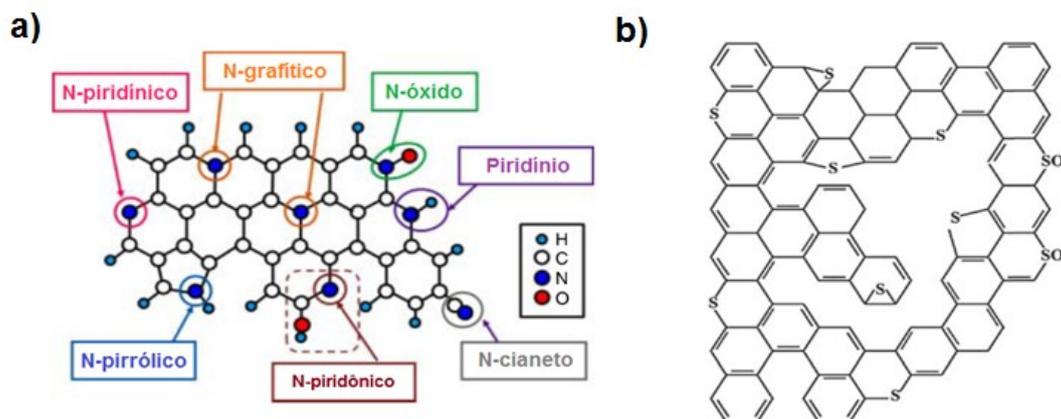
Figura 4 - Esquema *p-doping* e *n-doping*



Fonte: Autoria própria

Dentre os elementos mais utilizados para dopagem de materiais alótropos de carbono destacam-se o nitrogênio (*N-doping*) e o enxofre (*S-doping*) como materiais de crescente interesse tecnológico^{19,23,24,25}. As propriedades da grafite dopada com nitrogênio (N-dopado) dependem essencialmente da forma e da espécie inserida na estrutura da matriz (N, N₂, NH₂, NO, NO₂, etc). A Figura 5 (a) mostra alguns exemplos de uma matriz carbônica dopada com diferentes espécies de nitrogênio²⁶. A maior eletronegatividade do nitrogênio (3,04 na escala de Pauling) em comparação com o carbono (2,55 na escala de Pauling) é responsável por uma polarização na estrutura carbônica, influenciando, assim, as propriedades magnéticas, eletrônicas e ópticas da matriz^{19,27}.

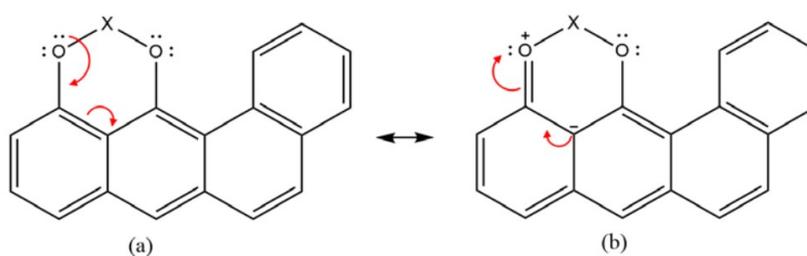
Figura 5 - Exemplo de uma matriz carbônica dopada com a) nitrogênio e b) enxofre



Fonte: Guo, *et al.*; Humeres, *et al.* (Adaptado)^{26,28}

Já a inserção de átomos de enxofre na estrutura carbônica (Figura 5 (b)) resulta em pouca transferência de carga (polarização) entre a ligação C–S. Isso ocorre devido às eletronegatividades dos dois átomos serem similares (S = 2,58 e C = 2,55; na escala de Pauling). Apesar disso, a inserção de enxofre na matriz causa uma distribuição não uniforme de densidade de spin neste material, causando um aumento na reatividade da matriz^{19,27,28}. A Figura 6 apresenta as estruturas de ressonância de uma matriz de carbono com enxofre oxidado, sendo a estrutura apresentada em Figura 6 (a) a mais estável, devido ao fato de que na Figura 6 (b) há uma carga positiva no átomo de oxigênio^{19,28}.

Figura 6 - Estrutura estável com maior contribuição para uma espécie de enxofre ou nitrogênio oxidado



Fonte: Silva¹⁹

Uma vez tratada, a grafite pode ser caracterizada a partir de diversas técnicas de análises, a fim de se determinar suas principais características físicas e químicas.

2.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE

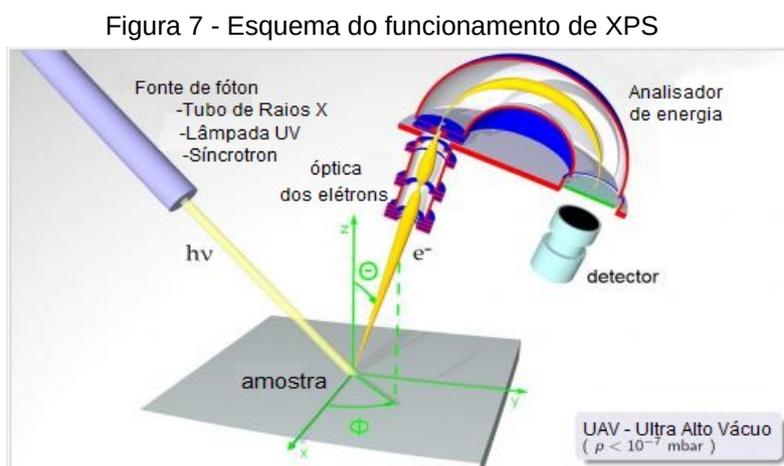
A respeito da caracterização da grafite expandida tratada por plasma frio em atmosfera de SO_2 e N_2 , podem ser aplicadas diferentes técnicas de caracterização, baseadas em propriedades estruturais, morfológicas, eletrônicas e topográficas do material obtido. Dentre elas pode-se destacar a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), a Espectroscopia Raman, a Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) ou ainda análise elementar. Por fim, pode-se utilizar XPS para a determinação da composição química, da topologia das ligações químicas e da estrutura química da amostra¹⁹.

2.3.1 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS)

A técnica se baseia na exposição da espécie em estudo a uma radiação de energia $h\nu$ (sendo h a constante de Planck e ν a frequência da radiação) de aproximadamente 1,5 keV e na coleta dos fotoelétrons ejetados, cuja energia cinética pode ser descrita pela Equação 1, do efeito fotoelétrico

$$h\nu = E_b(k) + E_{cin}, \quad (1)$$

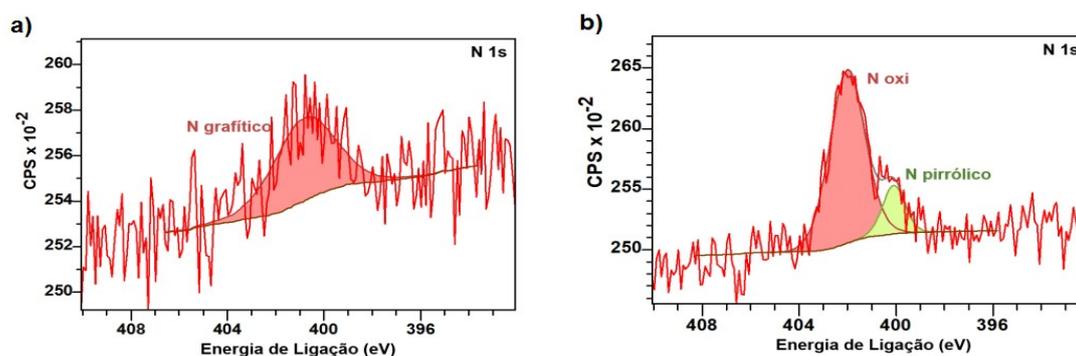
onde $E_b(k)$ é o potencial de ionização do nível atômico de caroço, k , e E_{cin} é a energia cinética do fotoelétron^{29,30}. A Figura 7 apresenta um esquema do equipamento utilizado na técnica³¹.



Fonte: Yale (Adaptado)³¹

A Figura 8 foi composta a partir de trabalhos anteriores do grupo de pesquisa e mostra o espectro XPS para amostras de grafite expandida submetidas ao tratamento por plasma frio em atmosfera de SO_2/N_2 ¹⁹. Inicialmente, a Figura 8(a) apresenta como exemplo o espectro XPS do orbital 1s para o N obtido para a amostra de grafite expandida (GE) sem tratamento. Após o tratamento por plasma frio durante 60 minutos (NTP60) foi obtido o espectro apresentado na Figura 8(b).

Figura 8 - Espectro XPS N 1s para (a) GE antes do tratamento por plasma frio e (b) após tratamento por plasma frio (NTP60)



Fonte: Silva¹⁹

A inserção de nitrogênio na grafite pode alterar significativamente suas propriedades elétricas, eletrônicas e óticas. Portanto, prever as probabilidades e a forma de inserção de impurezas através de cálculos de estrutura eletrônica pode ser interessante. A análise de XPS apresentada na figura acima e outros resultados também obtidos desta análise (C 1s, O 1s e S 2p) foram usados como modelo para desenvolver o presente trabalho, que visa auxiliar na elucidação das formas de inserção de heteroátomos na matriz da grafite por plasma frio. Os resultados podem ajudar na obtenção de materiais dopados de alta eficiência para aplicação em baterias e supercapacitores.

2.4 QUÍMICA COMPUTACIONAL

A química computacional é um ramo da química teórica, cujos métodos incluem: cálculos de otimização de geometrias moleculares, espectros de energia, constantes de equilíbrio, dentre outras propriedades físicas e químicas do sistema em estudo. Tais métodos utilizam desde a mecânica molecular clássica, métodos híbridos semiclássicos e semi-empíricos até métodos rigorosos de primeiros princípios, desde Hartree-Fock e

DFT, até outros mais rigorosos³². Devido à complexidade intrínseca dos sistemas químicos e bioquímicos, muitas vezes a abordagem teórica do problema requer uma combinação de métodos diferentes e complementares.

Os métodos da química computacional estão se tornando indispensáveis em diversos setores da ciência e da indústria. Por exemplo, na bioquímica e na indústria farmacêutica, para desenvolver novas moléculas com aplicações terapêuticas. Na química do estado sólido, materiais catalíticos de interesse industrial ou acadêmico. Todavia, tais simulações não substituem os experimentos e utilizando ambos de forma paralela é possível avançar com maior rapidez e eficácia^{32,33}. Neste contexto, diferentes métodos são utilizados para diferentes abordagens e problemas.

2.4.1 Métodos Clássicos

Métodos de dinâmica molecular clássica (mecânica molecular) são muito eficientes e, portanto, podem ser aplicados ao estudo de sistemas contendo uma enorme quantidade de átomos. Eles são geralmente utilizados para simular a dinâmica nuclear de compostos supramoleculares na presença de solventes, sistemas biomoleculares e interfaces. Neste nível de aproximação os átomos são tratados como partículas clássicas carregadas, sujeitas às equações de movimento clássicas (equações de Newton). As interações interatômicas são divididas em dois grupos: potenciais (e forças) intramoleculares e potenciais de longo alcance. Fazem parte do primeiro grupo as interações de curto alcance que determinam a estrutura molecular; neste caso são considerados os potenciais vibracionais entre pares de átomos, potenciais angulares (envolvendo 3 átomos) e potenciais de diedro (envolvendo 4 átomos). Os potenciais de longo alcance descrevem as interações eletrostáticas (potencial de Coulomb) e as interações de dispersão (por exemplo, interações de van der Waals). As equações de movimento são integradas por algoritmos numéricos, tais como os métodos de Leapfrog e Velocity-Verlet^{34,35}.

2.5 MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

Métodos semi-empíricos são aqueles que utilizam parametrizações para substituir partes do cálculo, como as integrais de vários centros. Essas aproximações tendem a limitar sua exatidão, no entanto, tornam o método mais eficientes, de forma que

moléculas grandes podem ser modeladas de forma realista. Para compensar os erros causados por essas aproximações, incorpora-se ao formalismo parâmetros empíricos ajustados de dados experimentais ou teóricos de referência³⁶.

Como exemplo de método semi-empírico pode-se destacar o método de Hückel-Hoffmann (Teoria do Orbital Molecular Estendida de Hückel), no qual o hamiltoniano do sistema é construído como a soma dos hamiltonianos efetivos unieletrônicos, possibilitando a separação de variáveis e a construção dos orbitais moleculares como combinação linear de orbitais atômicos (CLOA). Ampliando a abordagem da Teoria do Orbital Molecular para moléculas tridimensionais, foi desenvolvida a teoria de Hückel Estendida (Extended Hückel Theory, EHT), na qual todos os elétrons de valência são incluídos³⁷.

2.5.1 Métodos baseados no funcional da densidade DFT (*Density Functional Theory*)

DFT é um método computacional que busca calcular a energia de sistemas de muitos elétrons.

Os métodos baseados na Teoria do Orbital Molecular (TOM) e Teoria da Ligação de Valência (TLV) são baseados na função de onda. Por outro lado, uma abordagem diferente foi apresentada por Hohenberg-Kohn-Sham, chamada de Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que determina as propriedades do sistema em estudo a partir da densidade eletrônica³⁸. Apesar de utilizar muitas vezes parâmetros empíricos em seus cálculos e não possuir uma sistemática clara para determinação do funcional de energia-correlação, a Teoria do Funcional da Densidade é amplamente utilizada devido à sua grande abrangência, que ajudou a popularizar cálculos computacionais na área de Química³⁸.

A DFT está fundamentada em dois teoremas, propostos por Hohenberg *et al.*³⁹. Foi provado que, para um sistema eletrônico, a função de onda, a energia do estado fundamental e todas as propriedades eletrônicas são determinadas pela densidade de probabilidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$, que é uma função de apenas três variáveis, com o zero correspondendo ao estado fundamental³⁹. A energia do estado fundamental E_0 é um funcional de ρ_0 , sendo

$$E_0 = E_0[\rho_0]. \quad (2)$$

O Teorema de Hohenberg-Kohn demonstra que existe uma maneira de se calcular E_0 além de outras propriedades eletrônicas do estado fundamental de maneira exata a partir da densidade eletrônica do estado fundamental ρ_0 ³⁸.

O Hamiltoniano eletrônico (desconsiderando os termos que envolvem o spin de forma explícita) consiste da soma dos termos da energia cinética eletrônica, T , interações elétron-núcleo V e interações eletrônicas, U . Cada um desses valores médios é determinado pela função de onda do estado fundamental que, por sua vez, é determinada por $\rho_0(r)$. Desta forma, cada uma destas é um funcional de ρ_0 ³⁸.

A energia do estado fundamental E_0 é um funcional de ρ_0 e pode ser descrita a partir da Equação 3.

$$E_0 = E[\rho_0] = \langle \Psi[\rho_0] | \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} | \Psi[\rho_0] \rangle, \quad (3)$$

sendo \hat{T} é a energia cinética, \hat{V} é o potencial externo (elétron-núcleo) e \hat{U} é o potencial eletrônico³⁸.

Para o potencial externo (elétron-núcleo), é possível escrever de maneira direta

$$V[\rho_0] = \int V(r) \rho_0(r) d^3r \quad (4)$$

para o estado fundamental e, de forma geral:

$$V[\rho] = \int V(r) \rho(r) d^3r \quad (5)$$

Desta forma, o funcional $V[\rho_0]$ é conhecido e depende do sistema de estudo, mas $T[\rho_0]$ e $U[\rho_0]$ são desconhecidos, uma vez que dependem de correlações eletrônicas³⁸. Uma vez que o sistema é conhecido, é necessário minimizar o funcional

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + \int V(r) \rho(r) d^3r \quad (6)$$

a fim de obter a densidade do estado fundamental ρ_0 .

Em 1965 foi desenvolvido por Kohn e Sham (KS)⁴⁰, então, um método prático, que descreve como encontrar ρ_0 e também a energia E_0 a partir de ρ_0 . Inicialmente, considera-se um funcional de energia que não contém explicitamente um termo de interação eletrônica⁴⁰:

$$E_{KS}[\rho] = \langle \Psi_{KS}[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{KS} | \Psi_{KS}[\rho] \rangle \quad (7)$$

onde \hat{T} é o operador energia cinética e \hat{V}_{KS} é o potencial efetivo sob o qual a partícula está submetida. Desta forma, escreve-se:

$$\left[\frac{-\hbar}{2m} \nabla^2 + v_{KS}(r) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (8)$$

E a energia pode ser determinada considerando

$$\rho[r] = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (9)$$

onde N é o número de elétrons⁴⁰.

Assim, o potencial efetivo de uma partícula única é dado por

$$v_{KS}(r) = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' + V_{XC}[\rho(r)] \quad (10)$$

onde $V(r)$ é o potencial externo, o segundo termo descreve a repulsão elétron-elétron de Coulomb e V_{XC} é o potencial de troca-correlação⁴⁰.

Devido às dependências entre termos ($v_{KS}, \rho(r)$ e Ψ_i), as Equações 8, 9 e 10 devem ser resolvidas de forma auto consistente até que ocorra a convergência de valores⁴¹.

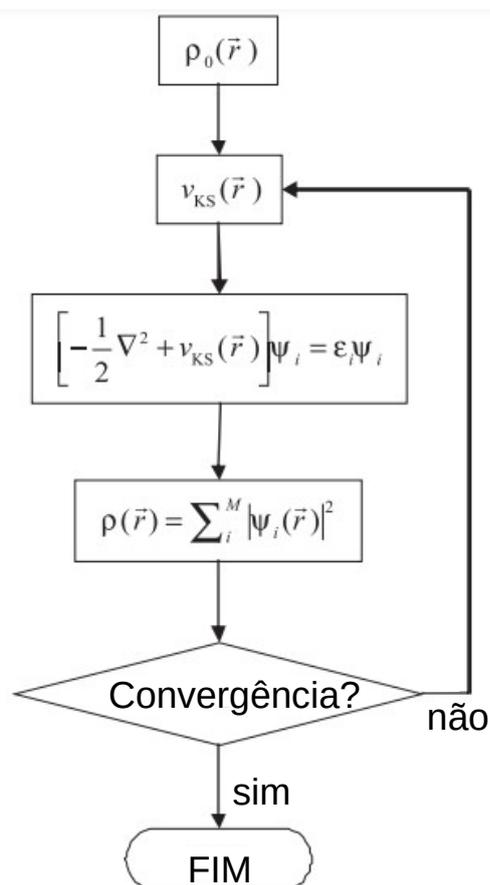
A eficácia de um cálculo de propriedades moleculares a partir do formalismo KS–DFT depende de quão boa é a aproximação de V_{XC} ³⁸.

Como exemplo de aproximação para V_{XC} pode-se citar a aproximação local da densidade (*Local Density Approximation*, LDA)⁴¹, originalmente utilizado para indicar aproximações da DFT em que o valor de ε_{xc} (energia de troca-correlação para um único elétron) em qualquer posição r possa ser calculado exclusivamente com o valor de ρ naquela posição, isto é, o valor local de ρ . Hohenberg e Kohn³⁹ demonstraram que, se ρ varia pouco com a posição, então V_{XC} é descrito de forma eficaz por

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr. \quad (11)$$

Desta forma, a Figura 9 apresenta o funcionamento de um cálculo utilizando DFT.

Figura 9 - Fluxograma funcionamento DFT (Adaptado).



Fonte: Oliveira, et. al. (Adaptado)⁴²

2.5.1.2 Teoria do Funcional da Densidade na aproximação Tight Binding (DFT-TB)

A Teoria do Funcional da Densidade na aproximação Tight Binding (DFT-TB) é um método aproximativo baseado na estrutura do Funcional da Densidade. Sendo assim, prós e contras da DFT também estão presentes no DFT-TB. Sua extensão com carga auto consistente (SCC) melhora bastante a precisão do método⁴². No DFT-TB, calcula-se o Hamiltoniano e as matrizes de superposição a partir de orbitais locais e os respectivos potenciais atômicos⁴³.

DFT-TB não é um método de primeiros princípios (resolvido exatamente) mas também não é um método semi-empírico, uma vez que suas parametrizações derivam da DFT⁴⁴.

Ao rodar uma dinâmica molecular com SCC, em determinado passo, os núcleos atômicos estarão “congelados” e somente a estrutura eletrônica se reorganiza, com base nas cargas do sistema. Assim, somente quando há convergência de cargas é dado o próximo passo da dinâmica molecular, repetindo o ciclo.

Um Hamiltoniano Eletrônico *Tight Binding* genérico é definido por elementos de matriz do tipo

$$H_{a\mu, b\nu} = \langle \phi_{a\mu} | \hat{H} | \phi_{b\nu} \rangle, \quad (12)$$

onde $\phi_{a\mu}$ e $\phi_{b\nu}$ são orbitais locais (ou atômicos). Os elementos diagonais estão relacionados com os níveis de energia efetiva de um único elétron, associados com os orbitais atômicos da camada de valência⁴⁵:

$$H_{a\mu, a\mu} = \langle \phi_{a\mu} | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \tilde{V} | \phi_{a\mu} \rangle = \varepsilon_{a\mu}, \quad (13)$$

enquanto que os elementos não-diagonais interatômicos entre orbitais de diferentes átomos ($a \neq b$), chamados de *hopping integrals*, descrevem a deslocalização eletrônica induzida pelo operador energia cinética⁴⁵

$$H_{a\mu, b\nu} = \langle \phi_{a\mu} | \frac{-\Delta}{2} + \tilde{V} | \phi_{b\nu} \rangle \quad (14)$$

Os elementos não diagonais no mesmo átomo geralmente são nulos⁴⁵.

O método DFT-TB consiste em uma expansão da densidade $\rho(r) = \rho_0(r) + \delta\rho(r)$ em torno de uma densidade de referência $\rho_0(r)$ ⁴⁵

$$E[\rho(r)] = E[\rho_0(r)] + \int \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \Big|_{\rho_0} \delta \rho(r) + \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta^2 E[\rho(r)]}{\delta \rho(r) \delta \rho(r')} \Big|_{\rho_0} \delta \rho(r) \delta \rho(r') \dots \quad (15)$$

2.5.1.2.1 Carga auto-consistente no DFT-TB (SCC-DFTB)

A energia total de um sistema utilizando DFT-TB com carga auto-consistente (*self consistent charge*, SCC), SCC-DFTB, leva em conta flutuações de segunda ordem na densidade de carga eletrônica⁴⁶ e pode ser expressa de acordo com a Equação 16⁴⁷:

$$E_{SCC-DFTB} = E_{BS} + E_{2a} + E_{rep} \quad (16)$$

E_{BS} é o termo da estrutura de banda e é obtido a partir da soma de todos os autoestados ocupados. O termo de segunda ordem, E_{2a} , é a contribuição de energia devido às flutuações de densidade (desvios das densidades de cargas atômicas de referência). O termo final, E_{rep} , é a energia de repulsão⁴⁷.

3 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Calcular, através do método DFT-TB, a energia de formação de defeitos constituídos pela inserção de heteroátomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre em matrizes de carbono grafítico por plasma frio (energia do defeito), usando como contrapartida experimental análises de XPS.

Objetivos específicos

- Construir modelos atomísticos de carbono grafítico dopado com N, S e O;
- Determinar a energia de formação de defeitos constituídos de heteroátomos na estrutura de amostras de carbono grafítico tratadas por plasma frio em atmosfera de SO₂ e N₂;
- Analisar efeitos da dopagem no nível de Fermi do material.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho computacional foi realizado em computador de uso pessoal e, quando necessário, para modelos atomísticos em maior escala, no cluster computacional do Departamento de Física, utilizando o sistema operacional (OS) Linux. Os pacotes computacionais de simulação tem licença de uso livre.

Inicialmente, foram construídos modelos atomísticos de matrizes de carbono grafítico puro e dopado com N, S e O, separadamente para cada impureza. Para cada tipo de dopagem, as amostras podem apresentar diferentes estruturas químicas (vide Figuras 5 e 6). Portanto, o estudo foi iniciado considerando os tipos de defeitos composicionais e/ou estruturais mais comuns e de maior interesse. Após a estrutura química da amostra de carbono grafítico ter sido definida, sua geometria foi otimizada em função da energia total. Para esta etapa foi utilizado o método TB-DFT (tight-binding DFT), que implementa o método DFT no modelo tight-binding (representação local), levando em conta flutuações de segunda ordem na densidade de carga eletrônica (SCC)⁴⁸. O pacote computacional DFTB+ foi utilizado⁴⁶.

Primeiramente, na maior parte das estruturas, realizou-se uma etapa de *annealing* simulado para otimização da geometria via diminuição da temperatura do sistema. Em seguida, a otimização da geometria utilizando o programa DFTB+, onde foi possível observar as estruturas energeticamente favoráveis.

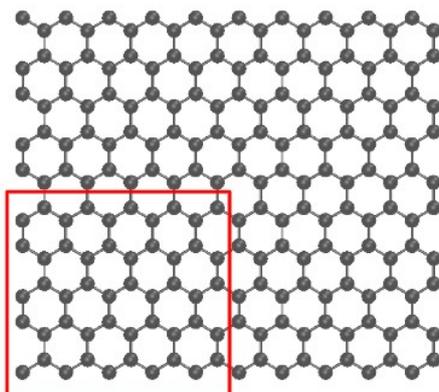
As amostras utilizadas em estudos experimentais foram de grafite expandida. Para a análise de energia de formação realizada neste trabalho, utilizou-se folhas de grafeno, uma vez que a separação entre as folhas da grafite expandida são suficientemente grandes para serem tratadas como folhas de grafeno, especificamente neste caso.

O procedimento se repetiu para alguns tipos de amostra, todas no tamanho 2x2x1 (xyz), em relação à célula unitária (vide Figura 10):

- Grafeno puro (perfeito) (Figura 10);
- Grafeno com um defeito do tipo vacância (Figura 11);
- Grafeno dopado com um defeito do tipo nitrogênio grafítico (Figura 12);
- Grafeno dopado com um defeito do tipo nitrogênio oxidado na borda (Figura 13);

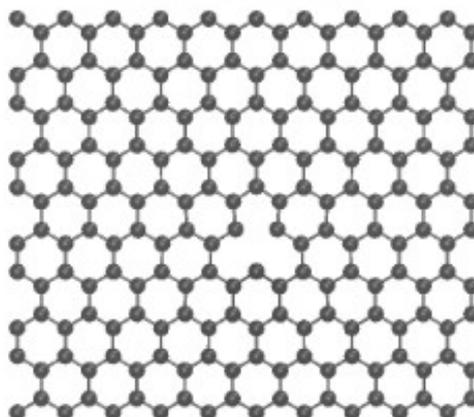
- Grafeno dopado com um defeito do tipo oxigênio em dupla ligação (C=O) na borda (Figura 14);
- Grafeno dopado com um defeito do tipo nitrogênio pirrólico na borda (Figura 15)
- Grafeno dopado com um defeito do tipo enxofre oxidado na borda (Figura 16).

Figura 10 - Estrutura grafeno perfeito com geometria otimizada sem SCC, com a célula unitária em destaque



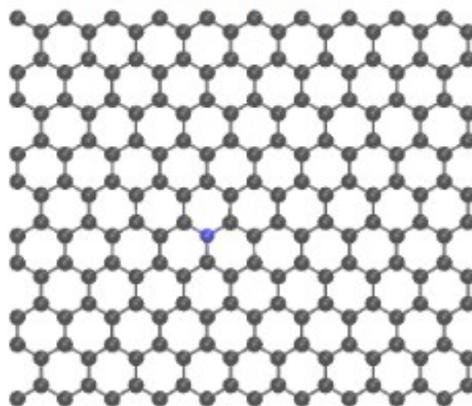
Fonte: Autoria própria

Figura 11 - Estrutura grafeno com defeito vacância com geometria otimizada sem SCC



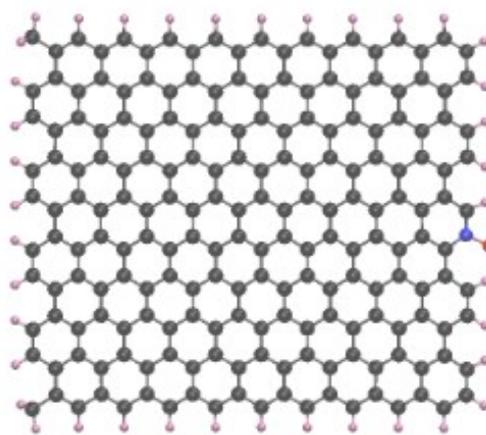
Fonte: Autoria própria

Figura 12 - Estrutura grafeno com defeito nitrogênio graffítico com geometria otimizada sem SCC



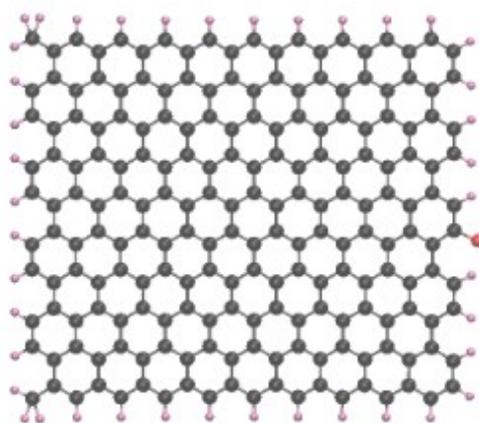
Fonte: Autoria própria

Figura 13 - Estrutura grafeno com defeito nitrogênio oxidado N=O com geometria otimizada sem SCC



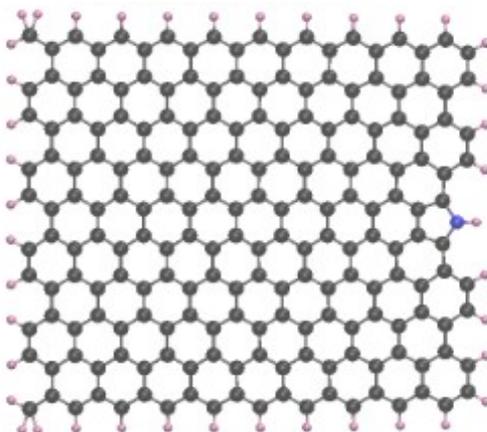
Fonte: Autoria própria

Figura 14 - Estrutura grafeno com defeito C=O com geometria otimizada sem SCC



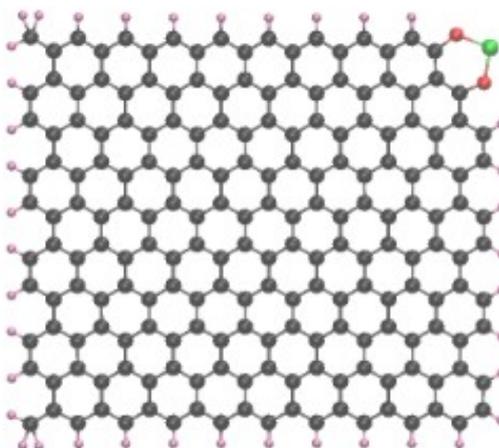
Fonte: Autoria própria

Figura 15 - Estrutura grafeno com defeito nitrogênio pirrólico com geometria otimizada sem SCC



Fonte: Autoria própria

Figura 16 - Estrutura grafeno com defeito enxofre oxidado com geometria otimizada sem SCC



Fonte: Autoria própria

Vale ressaltar que as amostras antes do tratamento por plasma frio não eram de grafite pura, uma vez que se tratavam de amostras de grafite expandidas, que passaram por tratamentos químicos anteriores. Portanto, a amostra de partida também possuía átomos de nitrogênio e oxigênio em sua estrutura.

Os valores de energia dos defeitos foram calculados de acordo com a Equação 17.

$$E^f = (E^{\text{def}} + \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}}) \quad (17)$$

onde

$E^f \equiv$ energia de formação do defeito

$E^{\text{def}} \equiv$ energia da estrutura completa com defeito

$\varepsilon^0 \equiv$ energia do(s) átomo(s) pertencente(s) à estrutura perfeita

$E^0 \equiv$ energia da estrutura completa perfeita

$\varepsilon^{\text{def}} \equiv$ energia do(s) átomo(s) adicionado(s) à estrutura com defeito

Vale ressaltar que ε^0 e ε^{def} podem se referir tanto - a átomos (no caso dos defeitos de vacância atômica, nitrogênio grafítico e C=O) quanto - a estruturas de dois ou mais átomos (defeitos nitrogênio oxidado, enxofre oxidado e nitrogênio pirrólico). Todos os valores envolvidos são apresentados no Apêndice A.

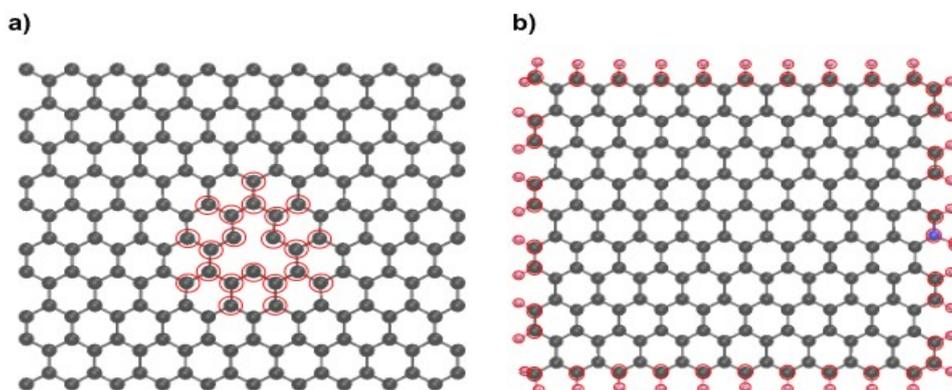
O procedimento realizado para cada defeito se deu a partir do cálculo da energia de sua estrutura:

- a) sem otimização de geometria;
- b) com otimização de geometria.

No caso da otimização de geometria, a mesma foi realizada com especificações diferentes:

- a) SCC (*self-consistent charge*): uma vez com SCC e outra sem SCC;
- b) átomos restritos para relaxar: uma vez com nenhum átomo restrito para relaxar e outra com o movimento restrito somente aos átomos do defeito e seus adjacentes (com exceção das estruturas do tipo cluster, nas quais, quando em configuração de 'átomos restritos', os átomos livres para se movimentarem eram todos os da borda, incluindo o defeito), vide Figura 17.

Figura 17 - Estrutura com geometria otimizada sem SCC do grafeno com defeito a) vacância e b) nitrogênio oxidado N=O indicando os átomos livres para relaxar, quando na configuração 'átomos restritos'



Fonte: Autoria própria

4.1 SEGURANÇA NO LABORATÓRIO

Por se tratar de um projeto teórico de simulação, o presente trabalho não apresenta riscos à segurança das pessoas envolvidas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ENERGIA DOS DEFEITOS

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos de acordo com o método (com ou sem SCC) e especificações (átomos não restritos ou átomos restritos) utilizados.

Tabela 1 - Energias dos defeitos em eV

Defeito	Com otimização de geometria				Sem otimização de geometria
	Átomos não restritos		Átomos restritos		
	Sem SCC	Com SCC	Sem SCC	Com SCC	Sem SCC
Vacância ^S	+16,44	+16,61	+16,76	+17,02	+17,60
Nitrogênio grafítico ^S	+0,53	+1,20	+0,56	+1,22	+0,57
Nitrogênio pirrólico ^C	+9,11	N.C.	+11,29	N.C.	+10,49
Nitrogênio oxidado (N=O) ^C	-5,43	N.C.	-5,51	N.C.	+3,18
Enxofre oxidado (O- S-O) ^C	+20,66	N.C.	+20,67	N.C.	+19,81
C=O ^C	-3,69	N.C.	-3,64	N.C.	-8,08

N.C.: SCC Não convergiu

^S: sistema extenso com condição periódica de contorno

^C: cluster de tamanho 2x2x1

Observa-se que alguns defeitos tem a energia menor sem a otimização da geometria. Apesar de parecer contra intuitivo em um primeiro momento, esse resultado se dá em razão da maior estabilização da estrutura do grafeno perfeito (E^0) pela otimização da geometria do que da estrutura do grafeno com defeito (E^{def}), levando a uma diferença (energia do defeito, E^f) maior com a otimização.

Nota-se que os defeitos com inserção de heteroátomos na borda da estrutura C=O e nitrogênio oxidado N=O são os que apresentam energia mais negativa e, conseqüentemente, apresentam maior estabilidade.

A energia dos defeitos com otimização de geometria sem SCC, em ordem crescente (mais estável à esquerda), foi:

Nitrogênio oxidado N=O < C=O < Nitrogênio grafítico < Nitrogênio pirrólico < Vacância < Enxofre oxidado O-S-O

Pode-se também comparar a energia dos defeitos quando todos os átomos estavam livres para se acomodarem em relação à otimização quando somente os átomos adjacentes ao defeito se acomodaram. A energia do defeito foi, com exceção do defeito com nitrogênio oxidado N=O, menor quando todos os átomos estavam livres para se acomodarem. Isso indica, como esperado, que toda a estrutura se movimenta até chegar a uma geometria otimizada.

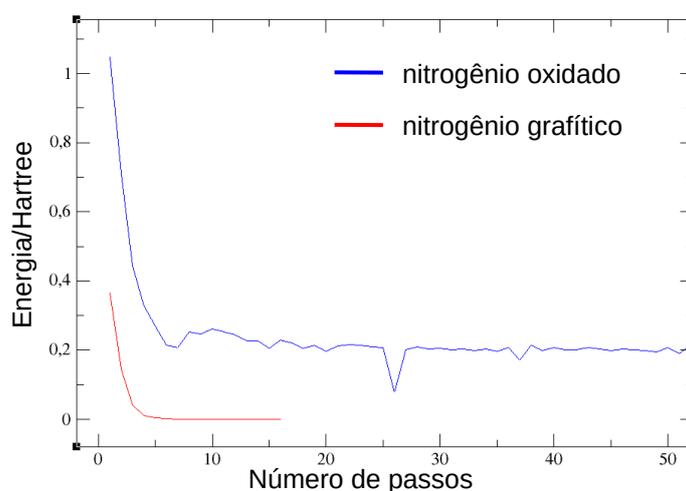
A otimização de geometria do defeito nitrogênio oxidado N=O com átomos restritos apresentou, individualmente, um aumento nas energias das estruturas grafeno com defeito e grafeno perfeito, mas a diferença desses valores foi menor do que quando os átomos estavam livres. Ou seja, a diferença entre a energia referente à estrutura com defeito ($E^{\text{def}} + \varepsilon^0$) e a energia referente à estrutura perfeita ($E^0 + \varepsilon^{\text{def}}$) foi menor quando os átomos que poderiam relaxar estavam restritos ao defeito, mas as energias individuais E^{def} e E^0 foram mais altas. Assim, isso corrobora com o esperado de que o efeito do defeito sobre a estrutura não é apenas local, se estendendo para os átomos vizinhos.

Ainda na Tabela 1, pode-se comparar os resultados obtidos com SCC e sem SCC, para as estruturas que apresentaram convergência neste tipo de cálculo (vacância e nitrogênio grafítico). As energias dos defeitos calculados com SCC se mostraram ligeiramente maiores do que os mesmos calculados sem SCC. Como o SCC é um método com um ajuste mais fino, que leva em consideração as flutuações de densidade eletrônica, pode-se dizer que este é mais exato do que os cálculos sem o mesmo. Assim, espera-se que os valores obtidos utilizando SCC estejam mais próximos do valor real.

5.2 NÃO CONVERGÊNCIA DE SCC

A fim de investigar a não convergência do SCC de algumas estruturas, plotou-se gráficos dos valores de diferença de energia em estruturas que obtiveram convergência SCC e estruturas que não obtiveram. A Figura 18 apresenta um dos gráficos gerados, comparando a diferença de energia de SCC do defeito nitrogênio grafítico (que atingiu a convergência, vermelho) e a do defeito nitrogênio oxidado N=O (que não atingiu a convergência, azul).

Figura 18 - Diferença de energia entre passos de SCC eletrônica do nitrogênio grafítico (em vermelho) e do nitrogênio oxidado N=O (em azul)

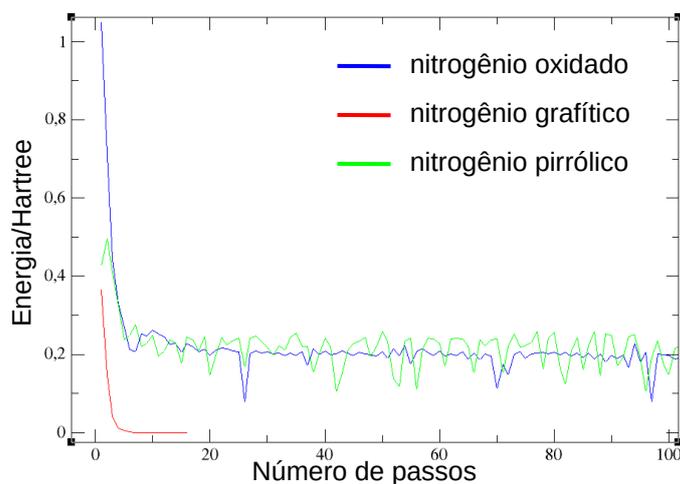


Fonte: Autoria própria

Nota-se que a diferença de energia de SCC começa em torno de 0,4 Hartree (≈ 10 eV) para a estrutura que obteve convergência e em torno de 1 Hartree (≈ 27 eV) para a que não obteve. Ambas apresentam um decréscimo exponencial e atingem um *plateau*. No entanto, a estrutura do nitrogênio grafítico (vermelho) se aproxima de zero, enquanto que a do nitrogênio oxidado (azul) se mantém em torno de 0,2 Hartree.

No entanto, ao sobrepor os valores do nitrogênio pirrólico (Figura 19), observa-se que o primeiro valor deste encontra-se próximo ao primeiro valor da estrutura perfeita e, mesmo assim, não obteve convergência, chegando a um *plateau* em torno do mesmo valor do nitrogênio oxidado, 0,2 Hartree.

Figura 19 - Diferença de energia entre passos de SCC eletrônica do nitrogênio grafitico (em vermelho), do nitrogênio oxidado N=O (em azul) e do nitrogênio pirrólico (em verde)

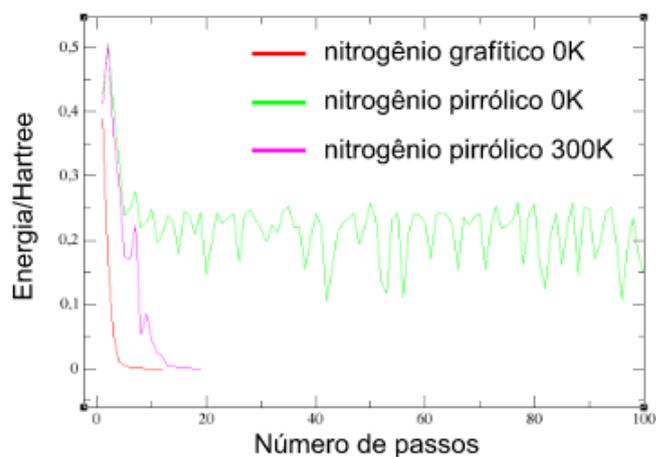


Fonte: Autoria própria

Desta forma, percebe-se que as estruturas que não obtiveram convergência de SCC tendem a oscilar em um valor mais alto do que a tolerância determinada independente do seu ponto de partida.

Em pesquisas, encontrou-se que este problema poderia ser resolvido alterando a temperatura eletrônica do sistema, uma vez que os cálculos foram realizados a 0 Kelvin. Como esta possível solução foi descoberta tardiamente, não foi possível realizar os cálculos com isto, mas notou-se que a estrutura com o nitrogênio pirrólico (que antes não obtinha a convergência SCC) apresentou a convergência quando a temperatura eletrônica foi alterada para 300 Kelvin, vide Figura 20.

Figura 20 - Diferença de energia entre passos de SCC eletrônica do nitrogênio grafitico 0K (em vermelho), do nitrogênio pirrólico 0K (em verde) e do nitrogênio pirrólico 300 K (em rosa)



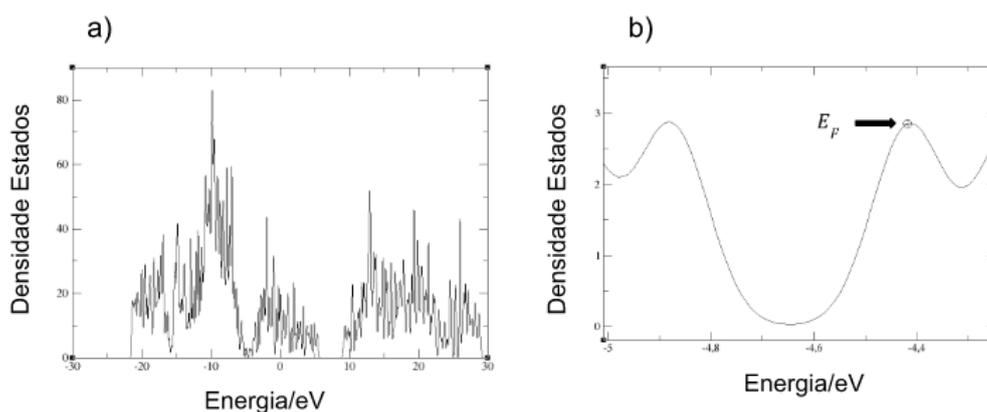
Fonte: Autoria própria

Com isso, recomenda-se, para trabalhos futuros, que os estudos sejam realizados com temperatura eletrônica diferente de 0K.

5.3 NÍVEL DE FERMI

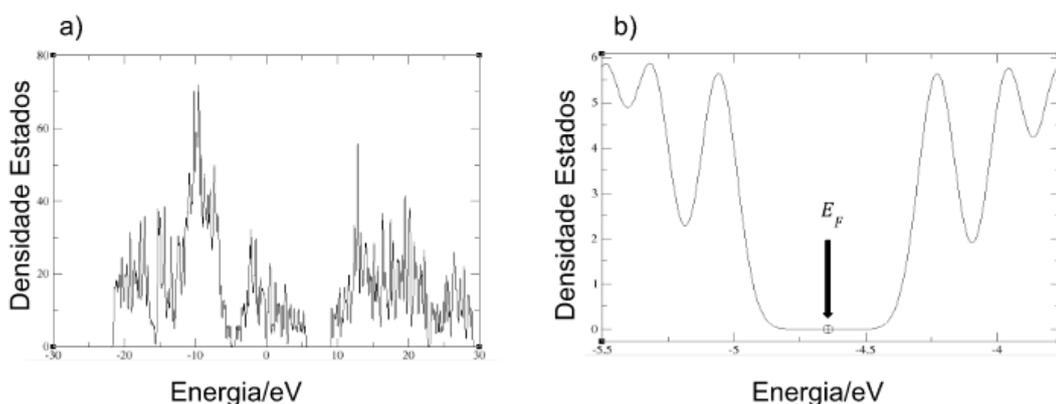
Calculamos a densidade de estados (DoS) do grafeno perfeito e dos defeitos, a fim de analisarmos a estrutura eletrônica do material em torno do Nível de Fermi. As Figuras 21 e 22 apresentam a DoS e um zoom no Nível de Fermi do grafeno perfeito sem otimização de geometria e com otimização de geometria, respectivamente.

Figura 21 - a) DoS e b) zoom com Nível de Fermi destacado do grafeno perfeito sem otimização de geometria (-4,4180 eV)



Fonte: Autoria própria

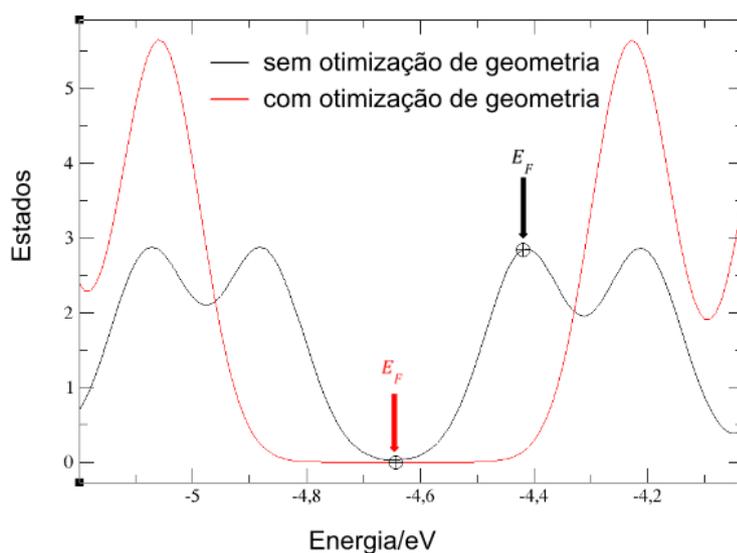
Figura 22 - a) DoS e b) zoom com Nível de Fermi destacado do grafeno perfeito com otimização de geometria sem SCC (-4,6430 eV)



Fonte: Autoria própria

A Figura 23 apresenta o zoom no nível de Fermi da DoS do grafeno perfeito sem otimização de geometria e com otimização de geometria sem SCC.

Figura 23 - Zoom no nível de Fermi da DoS do grafeno perfeito a) sem otimização de geometria (-4,4180 eV), em preto e b) com otimização de geometria sem SCC (-4,6430 eV), em vermelho

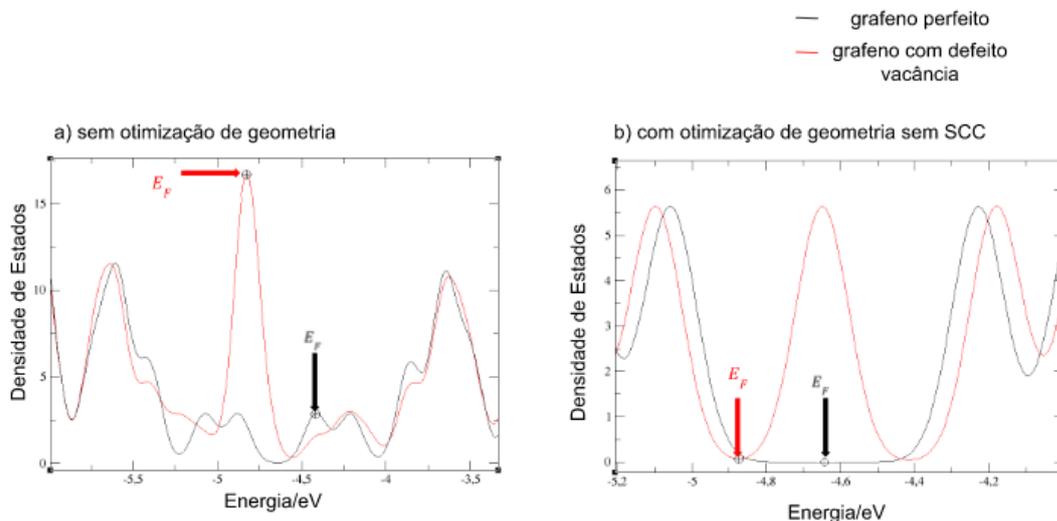


Fonte: Autoria própria

É possível notar que, ao otimizar a geometria, a densidade de estados no nível de Fermi da estrutura do grafeno perfeito vai a zero, enquanto antes da otimização, haviam cerca de 3 estados passíveis de ocupação no nível de Fermi da estrutura. Ainda, a energia do nível de Fermi da estrutura otimizada é menor do que a da estrutura otimizada.

Para fins de comparação, realizou-se a sobreposição das DoS do grafeno perfeito e com defeitos.

Figura 24 - zoom da DoS com Nível de Fermi destacado a) do grafeno perfeito, em preto (-4,4180 eV) e do defeito vacância, em vermelho (-4,8240 eV) sem otimização de geometria e b) do grafeno perfeito, em preto (-4,6430 eV) e do defeito vacância, em vermelho (-4,8737 eV) com otimização de geometria sem SCC.



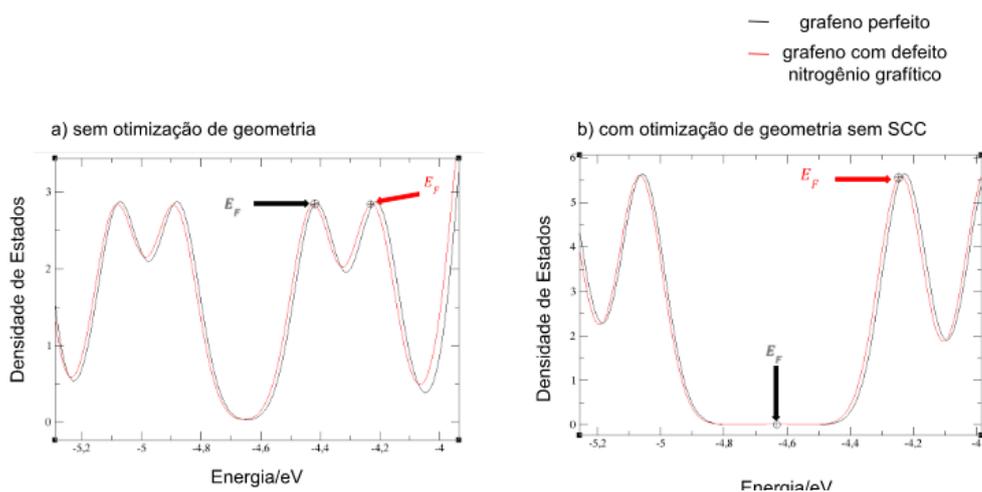
Fonte: Autoria própria

Nas estruturas sem otimização de geometria (Figura 24, (a)), nota-se uma alta densidade de estados no nível de Fermi do defeito (vacância), cerca de 5 vezes mais do que o grafeno perfeito. Isso significa que há mais estados quânticos no nível de Fermi passíveis de ocupação por elétrons na estrutura do defeito do que na estrutura perfeita, indicando maior reatividade deste sítio. No entanto, o valor da energia do nível de Fermi da estrutura com defeito é menor do que do grafeno perfeito, ou seja, os estados do defeito serão ocupados por elétrons com energia inferior do que os elétrons que podem ocupar os estados do grafeno perfeito.

Já nas estruturas com otimização de geometria sem SCC (Figura 24, (b)), a densidade de estados no nível de Fermi de ambas encontram-se próxima de zero, sendo que a do defeito vacância é ligeiramente mais alta (em torno de 0,07) e a do grafeno perfeito é zero. Sendo assim, neste caso, a estrutura do grafeno perfeito otimizada não possui estados passíveis de ocupação por elétrons no nível de Fermi, enquanto a estrutura do grafeno com defeito (vacância) possui pouquíssimos, quando comparados às densidades de estados das mesmas estruturas sem otimização de geometria (Figura 24,

(a)). No que diz respeito à energia do nível de Fermi, as estruturas com geometria otimizada seguem o mesmo padrão das não otimizadas, ou seja, a energia do nível de Fermi do grafeno com defeito é mais baixa do que a energia do nível de Fermi do grafeno perfeito.

Figura 25 - zoom da DoS com Nível de Fermi destacado a) do grafeno perfeito, em preto (-4,4180 eV) e do defeito nitrogênio grafítico, em vermelho (-4,2345 eV) sem otimização de geometria e b) do grafeno perfeito, em preto (-4,6430 eV) e do defeito nitrogênio grafítico, em vermelho (-4,2478 eV) com otimização de geometria sem SCC.

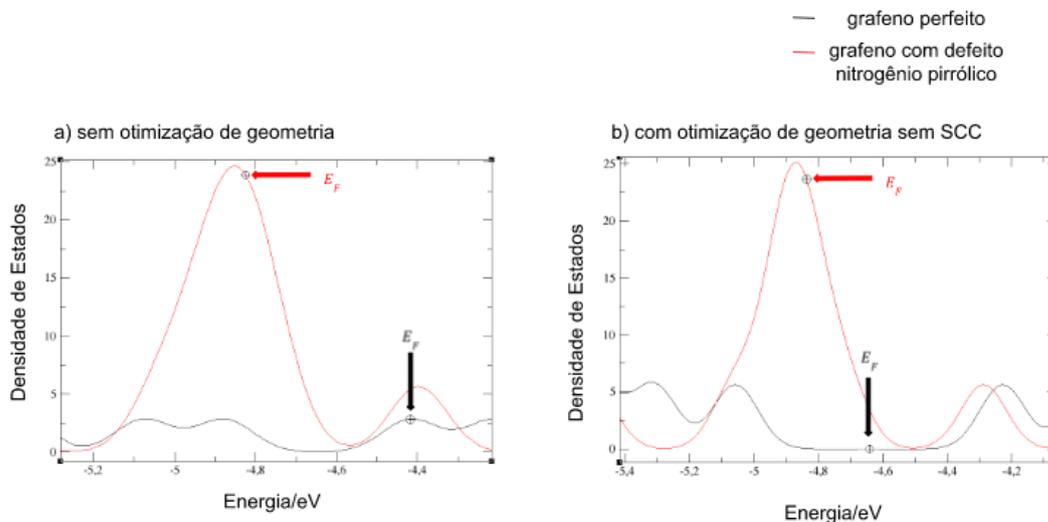


Fonte: Autoria própria

Neste caso, a DoS do defeito nitrogênio grafítico é bastante similar à do grafeno perfeito nas estruturas sem otimização de geometria (Figura 25, (a)), mas a energia dos Níveis de Fermi diferem cerca de 0,20 eV entre si, sendo a do defeito mais alta. Neste caso, elétrons de maior energia poderão ocupar os estados da estrutura com defeito. Apesar disto, a densidade de estados no Nível de Fermi se mostra praticamente igual em ambas as estruturas.

Já no caso das estruturas com geometria otimizada (Figura 25, (b)), apesar da DoS ainda ser bastante similar, a energia do nível de Fermi da estrutura com defeito nitrogênio grafítico é cerca de 0,4 eV mais alta do que a da estrutura do grafeno perfeito. Neste caso, há uma densidade de estados mais alta na estrutura com defeito do que no grafeno perfeito, que vai a zero. Isso significa que, enquanto não há estados passíveis de ocupação no nível de Fermi do grafeno perfeito, isso não se repete no grafeno com defeito nitrogênio grafítico.

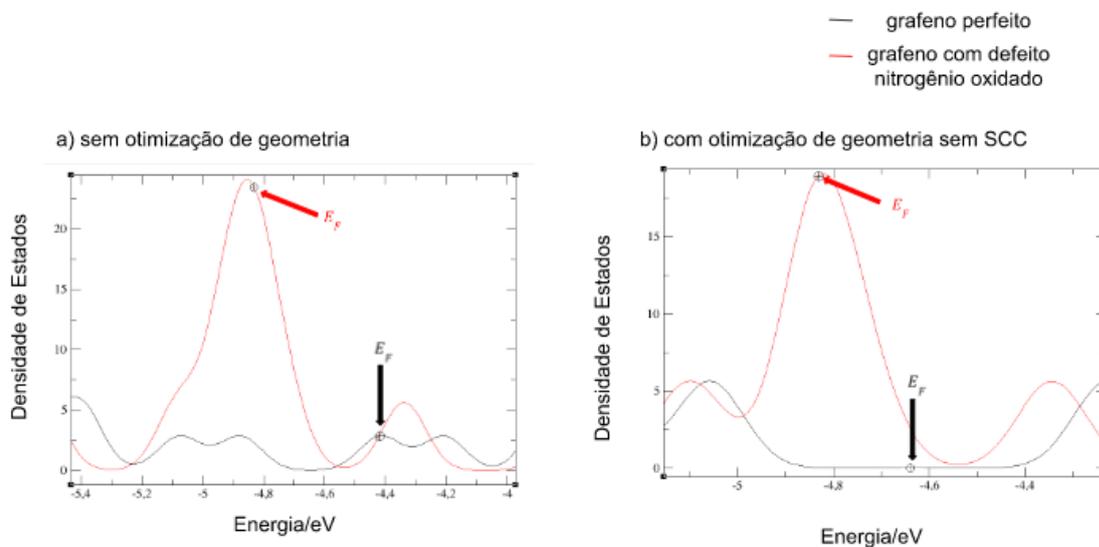
Figura 26 - zoom da DoS com Nível de Fermi destacado a) do grafeno perfeito, em preto (-4,4180 eV) e do defeito nitrogênio pirrólico, em vermelho (-4,8232 eV) sem otimização de geometria e b) do grafeno perfeito, em preto (-4,6430 eV) e do defeito nitrogênio pirrólico, em vermelho (-4,8359 eV) com otimização de geometria sem SCC.



Fonte: Autoria própria

Como em casos de defeitos anteriores, observa-se um aumento significativo na densidade de estado do nível de Fermi do defeito nitrogênio pirrólico, como no caso do defeito de vacância, mas aqui, o aumento foi em torno de 8 vezes, indicando ainda mais possibilidades de estados quânticos a serem ocupados pelos elétrons na estrutura do defeito e, conseqüentemente, maior reatividade. Entretanto, seguindo o mesmo padrão do defeito vacância, a energia do nível de Fermi do defeito nitrogênio pirrólico é menor, diminuindo a energia máxima dos elétrons a ocuparem os estados do material. Este comportamento se repetiu tanto no caso das estruturas sem otimização de geometria quanto nas estruturas com geometria otimizadas.

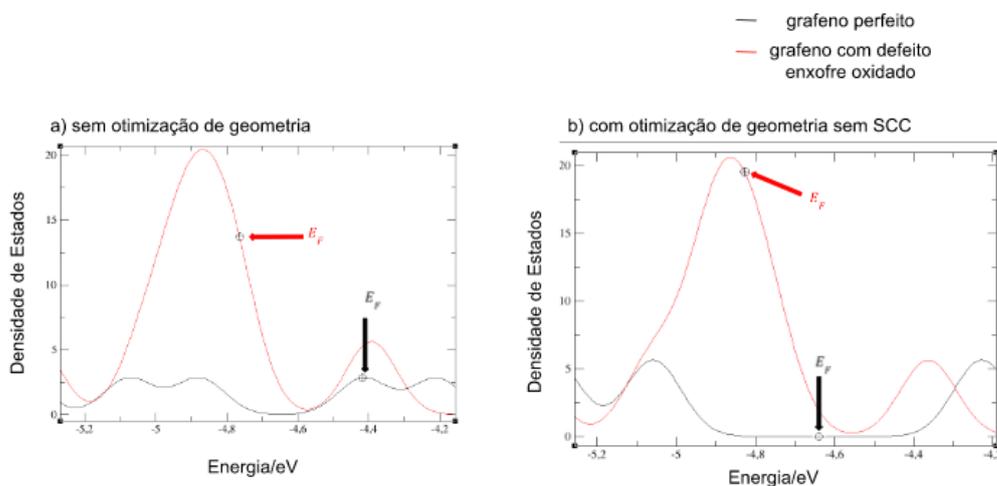
Figura 27 - zoom da DoS com Nível de Fermi destacado a) do grafeno perfeito, em preto (-4,4180 eV) e do defeito nitrogênio oxidado (N=O), em vermelho (-4,8278 eV) sem otimização de geometria e b) do grafeno perfeito, em preto (-4,6430 eV) e do defeito nitrogênio oxidado, em vermelho (-4,8307 eV) com otimização de geometria sem SCC.



Fonte: Autoria própria

O aumento na densidade de estados no Nível de Fermi do defeito Nitrogênio oxidado segue o padrão do Nitrogênio pirrólico, com cerca de 8 vezes a mais do que na estrutura do grafeno perfeito, bem como a diminuição da energia do nível de Fermi. Portanto, o comportamento da estrutura eletrônica do defeito nitrogênio oxidado N=O é similar ao do defeito nitrogênio pirrólico, tanto para as estruturas não otimizadas quanto para as otimizadas.

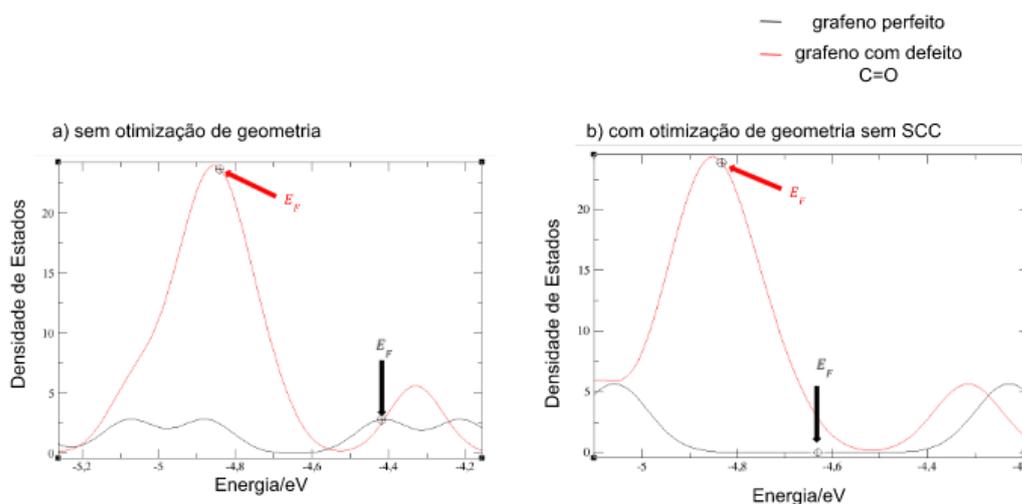
Figura 28 - zoom da DoS com Nível de Fermi destacado a) do grafeno perfeito, em preto (-4,4180 eV) e do defeito enxofre oxidado (O-S-O), em vermelho (-4,7572 eV) sem otimização de geometria e b) do grafeno perfeito, em preto (-4,6430 eV) e do defeito enxofre oxidado, em vermelho (-4,8270 eV) com otimização de geometria sem SCC.



Fonte: Autoria própria

Neste caso, o nível de Fermi do defeito enxofre oxidado possui cerca de 3 vezes mais estados quânticos passíveis de ocupação do que o nível de Fermi da estrutura perfeita e uma energia menor do que o da estrutura perfeita. Desta forma, o comportamento da estrutura eletrônica do defeito enxofre oxidado será similar ao dos defeitos nitrogênio pirrólico e nitrogênio oxidado $N=O$, com a diferença de que, no enxofre oxidado, há uma menor densidade de estados no nível de Fermi. O comportamento para as estruturas com geometria otimizada seguiu o mesmo padrão para as estruturas sem otimização.

Figura 29 - zoom da DoS com Nível de Fermi destacado a) do grafeno perfeito, em preto (-4,4180 eV) e do defeito C=O, em vermelho (-4,8394 eV) sem otimização de geometria e b) do grafeno perfeito, em preto (-4,6430 eV) e do defeito C=O, em vermelho (-4,8331 eV) com otimização de geometria sem SCC.



Fonte: Autoria própria

As características do nível de Fermi do defeito C=O segue o mesmo padrão do defeito enxofre oxidado, apresentando, tanto na estrutura otimizada quanto na não otimizada, uma densidade de estados mais alta do que a do grafeno perfeito, mas uma energia mais baixa. Isso significa que, apesar de o nível de Fermi do defeito possuir mais estados quânticos passíveis de ocupação, a estrutura somente aceitará elétrons de menor energia do que a estrutura do grafeno perfeito.

Nota-se a perturbação considerável causada no nível de Fermi do material na maior parte dos defeitos, exceto no nitrogênio grafítico. No entanto, tal fato não se reflete diretamente nas energias dos defeitos, uma vez que o defeito com menor energia foi o nitrogênio oxidado N=O, seguido do C=O e, só então, o nitrogênio grafítico.

6 CONCLUSÃO

Com o presente trabalho foi possível investigar a energia de alguns defeitos presentes em amostras de grafite expandida tratadas por plasma frio em atmosfera de SO_2 e N_2 , bem como comparar a densidade de estados (DoS) desses defeitos com a de uma estrutura de grafeno perfeito. Foram comparados, também, cálculos realizados com e sem SCC.

As estruturas com menor energia são as mais estáveis e estas foram as estruturas presentes nas bordas da estrutura (nitrogênio oxidado $\text{N}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{O}$), como esperado, uma vez que as bordas são mais reativas e, portanto, mais suscetíveis à inserção de heteroátomos. No entanto, os defeitos de nitrogênio oxidado $\text{N}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{O}$ geraram uma forte mudança na densidade de estados no nível de Fermi do material, indicando a alta quantidade de estados passíveis de ocupação presentes neste nível após a dopagem. O mesmo ocorreu para os defeitos de nitrogênio pirrólico, enxofre oxidado, nitrogênio oxidado e vacância: houve um aumento na densidade de estados no nível de Fermi em relação ao da estrutura perfeita. Isso implica na maior quantidade de estados quânticos passíveis de ocupação por elétrons.

O defeito nitrogênio grafítico não apresentou tal diferença, uma vez que, em termos de geometria, não houve uma grande mudança da estrutura perfeita para este defeito. Diferentemente dos demais defeitos, que promoveram uma mudança drástica na mesma, bem como na estrutura eletrônica, como é possível observar até mesmo na dificuldade de convergência do SCC para algumas das estruturas.

No entanto, os defeitos nitrogênio oxidado $\text{N}=\text{O}$, nitrogênio pirrólico, enxofre oxidado, $\text{C}=\text{O}$ e vacância atômica apresentaram um nível de Fermi com energia mais baixa do que a da estrutura perfeita, levando ao fato de que os estados do defeito serão ocupados por elétrons com energia inferior do que os elétrons que podem ocupar os estados do grafeno perfeito.

Os resultados obtidos são o início para trabalhos futuros visando a simulação de espectros XPS de carbono grafítico dopado por plasma frio.

7 REFERÊNCIAS

¹ZARBIN, A. J. G., Oliveira, M. M., Nanoestruturas de Carbono (Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis? Química Nova, 2013.

²CHUNG, D. D. L. Review Graphite. Journal of Materials Science, 37, 1475–1489, 2002.

³FIELD, J. E. (2012). The mechanical and strength properties of diamond. Reports on Progress in Physics, 75(12), 126505, 2012.

⁴SANTOS, L. J., et al. Fulereo[C60]: química e aplicações. Química Nova [online] v. 9 33, n. 3, pp. 680-693. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-1040422010000300036>>, 2010. Acesso em: 18 de out. de 2022.

⁵Press release. NobelPrize.org. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/press-release/>>. Acesso em: 18 de 13 out. de 2022.

⁶DAI, H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. Surface Science, 500(1-15 3), 218–241, 2002.

⁷MOLNAR, C., GAIR, J. CONCEPTS OF BIOLOGY – 1ST CANADIAN EDITION - The Structure of DNA. BCcampus Open Publishing. Disponível em: <<https://opentextbc.ca/biology/chapter/9-1-the-structure-of-dna/#:~:text=The%20DNA%20molecule%20is%20a,is%20composed%20of%20two%20strands>>. Acesso em: 20 de out. de 2022.

⁸SMANIOTTO, A. Obtenção, Caracterização e Funcionalização Seletiva de Óxido de Grafeno com Espécies Sulfuradas e Fragmentos Orgânicos. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

⁹SALVATTORE, M. Synthesis and Characterization of Expandable Graphite using different Oxidizing Agents. University of Naples Federico II. Department of Chemical, Materials and Production Engineering, 2017.

¹⁰PENG, T., et al. Preparation, quantitative surface analysis, intercalation characteristics and industrial implications of low temperature expandable graphite. *Applied Surface Science*, 444, 800–810, 2018.

¹¹LI C., et al. Revisiting the Oxidation of Graphite: Reaction Mechanism, Chemical Stability, and Structure Self-Regulation. *ACS Omega*, 2020.

¹²MATTEI, J., Crosslinking graphene oxide and chitosan to form scalable water treatment membranes, 2017.

¹³HUMMERS, W. S., Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 80 (6): 1339, 1958.

¹⁴NAIR, S.S., SAHA, T., DEY, P. et al. Efficiency of different methods of oxidation of graphite: a key route of graphene preparation. *Graphene and 2D Materials*, 1–11, 2021. <https://doi.org/10.1007/s41127-021-00040-w>

¹⁵FELIX, T. Funcionalização físico-química de superfícies poliméricas por plasma frio. Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

¹⁶FRIDMAN, A. Plasma Chemistry. Cambridge University Press, 2008.

¹⁷PAVANATI, H. C., CARDOSO, R. P. Aspectos básicos sobre plasmas DC fracamente ionizados. Instituto Federal de Santa Catarina – IF-SC e Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2009.

¹⁸DEBACHER, N. Modificação superficial de polímeros por plasma frio: estudo da restauração hidrofóbica e da variação da energia superficial. Universidade Federal de Santa Catarina, 2017.

¹⁹SILVA, D. M. Preparação de grafite expandida dopada com enxofre, oxigênio e nitrogênio por plasma frio para aplicação em supercapacitores. Universidade Federal de Santa Catarina, 2022.

²⁰HU, C., DAI, L., Doping of Carbon Materials for Metal-Free Electrocatalysis. *Advanced Materials*, v. 31, n. 7, p. 1804672, 2019.

²¹LIU, X., DAI, L. *Carbon-Based Metal-Free Catalysts*. Weinheim, Germany: WileyVCH Verlag GmbH & Co. KGaA v. 1, 2018.

²²LEE, S. J., et al. Heteroatom-doped graphene-based materials for sustainable energy applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 143, 28 n. March, p. 110849, 2021.

²³EMRAN, M. Y., et al. Design of porous S-doped carbon nanostructured electrode sensor for sensitive and selective detection of guanine from DNA samples. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 320, n. March, p. 111097, 2021.

²⁴MENG, Y., et al. N-, O-, and S-Tridoped Nanoporous Carbons as Selective Catalysts for Oxygen Reduction and Alcohol Oxidation Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 39, p. 13554–13557, 2014.

²⁵OU, C., et al. A novel in situ synthesis of nitrogen-doped graphene with excellent electrocatalytic performance for oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, v. 380, p. 138256, jun. 2021.

- ²⁶GUO, D., et al. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts. *Science* (80-.). 351, 361–365, 2016.
- ²⁷WANG, X., et al. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.*, v. 43, n. 20, p. 7067–7098, 2014.
- ²⁸HUMERES, E., et al. Reactive Site Model of the Reduction of SO₂ on Graphite. *J. Phys. Chem. C* 121, 14649–14657, 2017.
- ²⁹PAYNTER, R. XPS Theory. INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications. Disponível em: <<https://mmrc.caltech.edu/XPS%20Info/XPs%20Theory%20by%20R.%20Paynter.pdf>>. Acesso em: 14 de nov. de 2022.
- ³⁰FADLEY, C. S. Basic Concepts of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Academic Press London, 1978.
- ³¹X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Yale University: West Campus Materials Characterization Core, 2022. Disponível em: <<https://ywcmatsci.yale.edu/xps>>. Acesso em: 18 de out. de 2022.
- ³²LEWARS, E.G. An Outline of What Computational Chemistry Is All About. In: *Computational Chemistry*. Springer, Cham., 2016.
- ³³MCARDLE, S., et al. Quantum computational chemistry. *Reviews of Modern Physics*, 92, 015003, 2020.
- ³⁴NAMBA, A. M., SILVA, V. B., SILVA, C. H. T. P. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. *Eclética Química* [online]. 2008, v. 33, n. 4, pp. 13-24. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-46702008000400002>>. Acesso em 20 de nov. de 2022.

- ³⁵SILVA, R. C. Estudo por Dinâmica Molecular do Fluoreto de Polivinilideno em Eletrólito Polimérico. Departamento de Engenharia Química e de Petróleo. Universidade Federal Fluminense, 2018.
- ³⁶THIEL, W. Semiempirical quantum-chemical methods. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 4(2), 145–157, 2013.
- ³⁷LASCHUK, E. F. Novo Formalismo Semi-Empírico para Cálculos Químico-Quânticos. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- ³⁸SILVA, R. Investigação da interface TiO₂/Eletrólito em células solares de corantes via dinâmica molecular e estrutura eletrônica. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.
- ³⁹HOHENBERG, W., KOHN, P. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev, 136(3B):B864–B871, 1964.
- ⁴⁰KOHN, L. J., SHAM, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- ⁴¹PERDEW, J. P., ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B, 23(10):5048–5079, 1981.
- ⁴²OLIVEIRA, A. F., et al. Density-functional based tight-binding: an approximate DFT method. Journal of the Brazilian Chemical Society, 20(7), 1193–1205, 2009.
- ⁴³SEIFERT, G. Tight-Binding Density Functional Theory: An Approximate Kohn–Sham DFT Scheme. Phys. Chem. A, 111, 26, 5609–5613, 2007.
- ⁴⁴HAMES, B. C. Polarização Intramolecular e Separação de Carga em Estruturas Supramoleculares. Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

⁴⁵Spiegelman, F., et al. Density-functional tight-binding: basic concepts and applications to molecules and clusters. *Advances in Physics: X*, 5:1, 2020. DOI: 10.1080/23746149.2019.1710252

⁴⁶Density Functional based Tight Binding (and more). Disponível em: <<https://dftbplus.org/documentation>>. Acesso em: 16 de jun. de 2023.

⁴⁷Kullgren, J., et al. Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding (SCC-DFTB) Parameters for Ceria in 0D to 3D. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 4593–4607, 2017. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b10557

⁴⁸The DFTB website. Disponível em: <<https://dftb.org/>>. Acesso em: 16 de jun. de 2023.

APÊNDICE A – Valores de energia utilizados e cálculo das energias de formação dos defeitos

$$E^f = (E^{\text{def}} + \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

onde

$E^f \equiv$ energia de formação do defeito

$E^{\text{def}} \equiv$ energia da estrutura completa com defeito

$\varepsilon^0 \equiv$ energia do(s) átomo(s) pertencente(s) à estrutura perfeita

$E^0 \equiv$ energia da estrutura completa perfeita

$\varepsilon^{\text{def}} \equiv$ energia do(s) átomo(s) adicionado(s) à estrutura com defeito

1.) Defeito vacância

$$E_{\text{carbono infinito}} = \varepsilon^0 = -38,0549 \text{ eV}$$

- **Sem otimização de geometria**

$$E^{\text{def}} = -9386,6939 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9442,3502 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + \varepsilon^0) - E^0$$

Substituindo:

$$E^f = (-9386,6939 + (-38,0549)) - (-9442,3502)$$

$$E^f = +17,6014 \text{ eV}$$

- **Com otimização de geometria**

- **Sem SCC e todos átomos livres**

$$E^{\text{def}} = -9387,9193 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9442,4171 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + \varepsilon^0) - E^0$$

Substituindo:

$$E^f = (-9387,9193 + (-38,0549)) - (-9442,4171)$$

$$E^f = +16,4429 \text{ eV}$$

- **Com SCC e todos átomos livres**

$$E^{\text{def}} = -9387,7549 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9442,4171 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + \varepsilon^0) - E^0$$

Substituindo:

$$E^f = (-9387,7549 + (-38,0549)) - (-9442,4171)$$

$$E^f = +16,6073 \text{ eV}$$

- **Sem SCC e átomos restritos**

$$E^{\dot{c}} = -9387,5965 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9442,4116 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\dot{c}} + \varepsilon^0) - E^0$$

Substituindo:

$$E^f = (-9387,5965 + (-38,0549)) - (-9442,4116)$$

$$E^f = +16,7602 \text{ eV}$$

- **Com SCC e átomos restritos**

$$E^{\text{def}} = -9387,3413 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9442,4116 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\dot{c}} + \varepsilon^0) - E^0$$

Substituindo:

$$E^f = (-9387,3413 + (-38,0549)) - (-9442,4116)$$

$$E^f = +17,0154 \text{ eV}$$

2.) Defeito nitrogênio grafítico

$$\varepsilon_{\text{carbono infinito}} = \varepsilon^0 = -38,0549 \text{ eV}$$

$$\varepsilon_{\text{nitrogenio infinito}} = \varepsilon^{\text{def}} = -56,1149 \text{ eV}$$

- **Sem otimização de geometria**

$$E^{\text{def}} = -9459,8438 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9442,3502 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} = -56,1149 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^0 = -38,0549 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

Substituindo, obtemos:

$$E^f = (-9459,8438 + (-38,0549)) - (-9442,3502 + (-56,1149))$$

$$E^f = +0,5664 \text{ eV}$$

- **Com otimização de geometria**

- **Sem SCC e todos átomos livres**

$$E^{\text{def}} = -9459,9431 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9442,4171 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} = -56,1149 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^0 = -38,0549 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

Substituindo:

$$E^f = (-9459,9431 + (-38,0549)) - (-9442,4171 + (-56,1149))$$

$$E^f = +0,5340 \text{ eV}$$

- **Com SCC e todos átomos livres**

$$E^{\text{def}} = -9459,2771 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9442,4171 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} = -56,1149 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^0 = -38,0549 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

Substituindo:

$$E^f = (-9459,2771 + (-38,0549)) - (-9442,4171 + (-56,1149))$$

$$E^f = +1,2000 \text{ eV}$$

- **Sem SCC e átomos restritos**

$$E^{\text{def}} = -9459,9120 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9442,4116 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} = -56,1149 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^0 = -38,0549 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

Substituindo:

$$E^f = (-9459,9120 + (-38,0549)) - (-9442,4116 + (-56,1149))$$

$$E^f = +0,5596 \text{ eV}$$

- **Com SCC e átomos restritos**

$$E^{\text{def}} = -9459,2592 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9442,4116 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} = -56,1149 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^0 = -38,0549 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

Substituindo:

$$E^f = (-9459,2592 + (-38,0549)) - (-9442,4171 + (-56,1149))$$

$$E^f = +1,2179 \text{ eV}$$

3.) Defeito nitrogênio pirrólico

$$\varepsilon_{NH \text{ infinito}} = \varepsilon^{\text{def}}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} \text{ sem otimização} = -68,7852 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} \text{ com geometria otimizada - sem SCC} = -68,8530 \text{ eV}$$

$$\varepsilon_{CH \text{ infinito}} = \varepsilon^0$$

$$\varepsilon^0 \text{ sem otimização} = -50,1861 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^0 \text{ com geometria otimizada - sem SCC} = -50,1976 \text{ eV}$$

- **Sem otimização de geometria**

$$E^{\text{def}} = -9773,4247 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9815,5040 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} = -68,7852 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^0 = -50,1861 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + 2 \times \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

Substituindo, obtemos:

$$E^f = (-9773,4247 + (2 \times -50,1861)) - (-9815,5040 + (-68,7852))$$

$$E^f = +10,4923 \text{ eV}$$

- **Com otimização de geometria**

- **Sem SCC e todos átomos livres**

$$E^{\text{def}} = -9799,9312 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9840,5867 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} = -68,8530 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^0 = -50,1976 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + 2 \times \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

Substituindo:

$$E^f = (-9799,9312 + (2 \times -50,1976)) - (-9840,5867 + (-68,8530))$$

$$E^f = +9,1133 \text{ eV}$$

- **Com SCC e todos átomos livres**

NÃO CONVERGIU

- **Sem SCC e átomos restritos**

$$E^{\text{def}} = -9796,9789 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9839,8118 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} = -68,8530 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^0 = -50,1976 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + 2 \times \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

Substituindo:

$$E^f = (-9796,9789 + (2x - 50,1976)) - (-9839,8118 + (-68,8530))$$

$$E^f = +11,2907 \text{ eV}$$

- **Com SCC e átomos restritos**

NÃO CONVERGIU

4.) Defeito nitrogênio oxidado

$$\varepsilon_{NO \text{ infinito}} = \varepsilon^{\text{def}}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} \text{ sem otimização} = -152,4600 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} \text{ com geometria otimizada - sem SCC} = -152,7726 \text{ eV}$$

$$\varepsilon_{CH \text{ infinito}} = \varepsilon^0$$

$$\varepsilon^0 \text{ sem otimização} = -50,1861 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^0 \text{ com geometria otimizada - sem SCC} = -50,1976 \text{ eV}$$

- **Sem otimização de geometria**

$$E^{\text{def}} = -9914,5998 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9815,5040 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} = -152,4600 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^0 = -50,1861 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

Substituindo, obtemos:

$$E^f = (-9914,5998 + (-50,1861)) - (-9815,5040 + (-152,4600))$$

$$E^f = +3,1781 \text{ eV}$$

- **Com otimização de geometria**
 - **Sem SCC e todos átomos livres**

$$E^{\text{def}} = -9948,5887 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9840,5867 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} = -152,7726 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^0 = -50,1976 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

Substituindo:

$$E^f = (-9948,5887 + (-50,1976)) - (-9840,5867 + (-152,7726))$$

$$E^f = -5,4270 \text{ eV}$$

- **Com SCC e todos átomos livres**

NÃO CONVERGIU

- **Sem SCC e átomos restritos**

$$E^{\text{def}} = -9947,8935 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9839,8118 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} = -152,7726 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^0 = -50,1976 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

Substituindo:

$$E^f = (-9947,8935 + (-50,1976)) - (-9839,8118 + (-152,7726))$$

$$E^f = -5,5067 \text{ eV}$$

- **Com SCC e átomos restritos**

NÃO CONVERGIU

5.) Defeito C=O

$$\varepsilon_{\text{oxigênio infinito}} = \varepsilon^{\text{def}} = -83,9795 \text{ eV}$$

$$\varepsilon_{\text{hidrogênio infinito}} = \varepsilon^0 = -6,4926 \text{ eV}$$

- **Sem otimização de geometria**

$$E^{\text{def}} = -9901,0678 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9815,5040 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

Substituindo, obtemos:

$$E^f = (-9901,0678 + (-6,4926)) - (-9815,5040 + (-83,9795))$$

$$E^f = -8,0769 \text{ eV}$$

- **Com otimização de geometria**

- **Sem SCC e todos átomos livres**

$$E^{\text{def}} = -9921,7633 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9840,5867 \text{ eV}$$

$$E^0 = (E^{\text{def}} + \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

Substituindo:

$$E^0 = (-9921,7633 + (-6,4926)) - (-9840,5867 + (-83,9795))$$

$$E^0 = -3,6897 \text{ eV}$$

- **Com SCC e todos átomos livres**

NÃO CONVERGIU

- **Sem SCC e átomos restritos**

$$E^{\text{def}} = -9920,9409 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9839,8118 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

Substituindo:

$$E^f = (-9920,9409 + (-6,4926)) - (-9839,8118 + (-83,9795))$$

$$E^f = -3,6422 \text{ eV}$$

- **Com SCC e átomos restritos**

NÃO CONVERGIU

6.) Defeito enxofre oxidado

$$\varepsilon_{O-S-O} = \varepsilon^{\text{def}}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} \text{ sem otimização} = -240,4130 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} \text{ com geometria otimizada} = -244,1277 \text{ eV}$$

$$\varepsilon_{CH\text{infinito}} = \varepsilon^0$$

$$\varepsilon^0 \text{ sem otimização} = -50,1861 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^0 \text{ com geometria otimizada} = -50,1976 \text{ eV}$$

- **Sem otimização de geometria**

$$E^{\text{def}} = -9885,5478 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9815,5040 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} = -240,4130 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^0 = -50,1861 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + 3 \times \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

Substituindo, obtemos:

$$E^f = (-9885,5478 + (3 \times -50,1861)) - (-9815,5040 + (-240,4130))$$

$$E^f = +19,8109 \text{ eV}$$

- **Com otimização de geometria**

- **Sem SCC e todos átomos livres**

$$E^{\text{def}} = -9913,4973 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9840,5867 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} = -244,1277 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^0 = -50,1976 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + 3 \times \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

Substituindo:

$$E^f = (-9913,4973 + (3 \times -50,1976)) - (-9840,5867 + (-244,1277))$$

$$E^f = +20,6588 \text{ eV}$$

- **Com SCC e todos átomos livres**

NÃO CONVERGIU

- **Sem SCC e átomos restritos**

$$E^{\text{def}} = -9912,6794 \text{ eV}$$

$$E^0 = -9839,8118 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^{\text{def}} = -244,1277 \text{ eV}$$

$$\varepsilon^0 = -50,1976 \text{ eV}$$

$$E^f = (E^{\text{def}} + 3 \times \varepsilon^0) - (E^0 + \varepsilon^{\text{def}})$$

Substituindo:

$$E^f = (-9912,6794 + (3 \times -50,1976)) - (-9839,8118 + (-244,1277))$$

$$E^f = +20,6673 \text{ eV}$$

- **Com SCC e átomos restritos**

NÃO CONVERGIU