



**ADSORÇÃO DE GASES EM NANOESTRUTURAS: UM ESTUDO
AB-INITIO**

KLEUTON ANTUNES LOPES LIMA

**TESE DE DOUTORADO EM FÍSICA
INSTITUTO DE FÍSICA**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA**

**ADSORÇÃO DE GASES EM NANOESTRUTURAS: UM ESTUDO
AB-INITIO**

KLEUTON ANTUNES LOPES LIMA

ORIENTADOR: LUIZ ANTONIO RIBEIRO JUNIOR

TESE DE DOUTORADO EM FÍSICA

PUBLICAÇÃO: PPGF.TD-001/11

BRASÍLIA/DF: AGOSTO - 2021

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA**

**ADSORÇÃO DE GASES EM NANOESTRUTURAS: UM ESTUDO
AB-INITIO**

KLEUTON ANTUNES LOPES LIMA

**TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO INSTITUTO DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE DE
BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
DOUTOR EM FÍSICA. .**

APROVADA POR:

**Prof. Dr. –Luiz Antonio Ribeiro Junior (IF/UNB)
Orientador**

**Prof. Dr. –Ricardo Gargano (IF/UNB)
Membro Interno**

**Dr.–Ramiro Marcelo Dos Santos (UFSCAR)
Membro Externo**

**Dr. –Rodrigo Maia Dias Ledo (IFB)
Membro Externo**

BRASÍLIA,02 DE AGOSTO DE 2021.

FICHA CATALOGRÁFICA

LIMA, K.A.L

Adsorção de gases em nanoestruturas: um estudo ab-initio [Distrito Federal] 2021. xi, 64p., 210 x 297 mm (/UnB, , Física, 2021).

Tese de doutorado – Universidade de Brasília, .

Instituto de Física

1.moléculas

2.adsorção

3., gás

4., dopagem

I. /UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

(2021). Adsorção de gases em nanoestruturas: um estudo ab-initio . Tese de doutorado em Física, Publicação PPGF.TD-001/11, Instituto de Física , Universidade de Brasília, Brasília, DF, 64p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Kleuton Antunes Lopes Lima

TÍTULO: Adsorção de gases em nanoestruturas: um estudo ab-initio .

GRAU: ANO: 2021

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Kleuton Antunes Lopes Lima

Instituto de Física

Universidade de Brasília (UnB)

Campus Darcy Ribeiro

CEP 70919-970 - Brasília - DF - Brasil

Dedicatória: DEDICO ESTA TESE
AO MEU FILHO LEVI MIGUEL AN-
TUNES LIMA.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por esta finalizando mas essa oportunidade na minha vida .

Agradeço a amigos e familiares que de certa forma contribuíram na minha caminhada.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro que foi de fundamental importância.

Agradeço a todos os professores que passaram por minha vida acadêmica até aqui e de forma especial o professor Luiz Antonio Ribeiro Junior pela paciência, orientação e pelas palavras de incentivo.

Agradeço a Raissa e Levi por sempre estarem comigo, amo vocês.

RESUMO

Título: Adsorção de gases em nanoestruturas: um estudo ab-initio

Autor: Kleuton Antunes Lopes Lima

Orientador: Luiz Antonio Ribeiro Junior

Programa de Pós-Graduação em Física

Brasília, 02 de agosto de 2021

Os cálculos da Teoria Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory) foram efetuados para analisar o desempenho de nanotubos de nitreto de boro de parede única (BNNT, do inglês boron nitride nanotubes) e das monocamadas de pentagrafeno (PG, do inglês penta-graphene) como sensor de pequenas moléculas, tais como CO_2 , NH_3 e O_2 . Foram utilizadas energias de ligação, distâncias de equilíbrio, transferência de carga, orbitais moleculares, bem como a densidade dos estados para estudar o mecanismo de adsorção das espécies de gás na superfície dessas estruturas. Os nossos resultados sugerem um aumento considerável do potencial de adsorção de BNNTs quando o esquema de dopagem é utilizado, em comparação com a adsorção em nanotubos primitivos. Observou-se que os nanotubos dopados de Ni são os melhores candidatos à adsorção tanto de dióxido de carbono como de amônia. Já para as estruturas de PG, os resultados mostram que a monocamada de PG com um defeito gerado pela retirada de um único átomo com simetria sp^3 apresentaram maior energia de adsorção comparadas com as estruturas com defeito gerado pela retirada de um átomo com simetria sp^2 para a adsorção de O_2 . Apresentando um grau de selectividade para a orientação da molécula, alterando as suas configurações de bandgap e com isso a sua estrutura eletrônica.

Palavras-chave: moléculas, adsorção, gás, dopagem.

ABSTRACT

Title: Gas adsorption in nanostructures: an ab-initio study

Author: Kleuton Antunes Lopes Lima

Supervisor: Luiz Antonio Ribeiro Junior

Graduate Program in Physics

Brasília, August 2nd, 2021

Density Functional Theory (DFT) calculations were performed to analyze the performance of single wall boron nitride nanotubes (BNNT) and pentagraphene monolayers (PG) as sensors of small molecules such as CO₂, NH₃ and O₂. Bond energies, equilibrium distances, charge transfer, molecular orbitals as well as density of states were used to study the adsorption mechanism of gas species on the surface of these structures. Our results suggest a considerable increase in the adsorption potential of BNNTs when the doping scheme is used, compared to adsorption on pristine nanotubes. Ni doped nanotubes were observed to be the best candidates for adsorption of both carbon dioxide and ammonia. As for the PG structures, the results show that the PG monolayer with a defect generated by removal of a single atom with sp^3 symmetry showed higher adsorption energy compared to the structures with a defect generated by removal of an atom with sp^2 symmetry for the adsorption of O₂. Presenting a degree of selectivity for the orientation of the molecule, changing its bandgap configurations and with that its electronic structure.

Keywords: molecules, adsorption, gas, doping.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	METODOLOGIA	3
2.1	A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	3
2.2	TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN.....	4
2.3	O FORMALISMO DE KOHN-SHAM.....	6
2.4	APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL (LDA).....	8
2.5	APROXIMAÇÃO DO GRADIENTE GENERALIZADO (GGA)	9
2.6	MODELO LENNARD-JONES APRIMORADO	11
2.7	PSEUDOPOTENCIAIS	11
3	ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO E AMÔNIA EM NANOTUBOS DE NITRETO DE BORO DOPADOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	13
3.1	DETALHES COMPUTACIONAIS	13
3.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES	14
4	O₂ ADSORÇÃO EM MONOCAMADAS DE PENTA-GRAFENO DEFECTUOSAS	19
4.1	DETALHES COMPUTACIONAIS	19
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
5	CONCLUSÕES	27
	REFERENCES	28
A	CURVAS ENERGÉTICAS E MAPAS-SCRIPT	36
B	PAPER I	44
C	PAPER II	57

LISTA DE FIGURAS

3.1	(Posições das moléculas CO_2 e NH_3 em relação ao nanotubo BNNT(6,6)).	14
3.2	representação esquemática de BNNTs dopado. O dopante substitui apenas um átomo B no painel a um átomo N final no painel b na região central do nanotubo. O dopante é representado por um sítio verde posicionado no topo do átomo para maximizar a sua interação o dopante substitui apenas um átomo B no painel (a) um átomo N no painel (b) na região central do nanotubo. O dopante é representado por um sítio verde posicionado no topo do átomo dopante para maximizar a sua interação. No esquema de cores, os átomos N e B são representados pelas cores azul e rosa, respectivamente.	14
3.3	Energia de ligação para nanotubos BNNT, BNNT@Ni, BNNT@Pd e BNNT@Pt na presença de (a) CO_2 e (b) NH_3 .	15
3.4	Densidade de estados para o nanotubo BNNT(linha preta) e BNNT@Ni (linhas vermelhas) na presença de (a) CO_2 e (b) NH_3 .	16
3.5	Homo-Lumo CO_2 e NH_3 em relação ao nanotubo BNNT(6,6).	17
4.1	Painéis superiores: Representação esquemática para as configurações de (a) PG não defeituoso, (b) uma monocamada de PG com defeito pela retirada de um átomo de carbono hibridizado de sp^3 , e (c) uma monocamada de PG com defeito pela retirada de um átomo de carbono hibridizado sp^2 . Painéis médios: regiões alargadas para realçar os defeitos da monocamada. Painéis inferiores: vista lateral das redes de PG. No esquema de cores, os átomos de carbono sp^3 -hibridizados são as esferas pretas e os átomos de carbono sp^2 -hibridizados são os cinzentos.	20
4.2	Representação esquemática da abordagem computacional (configurações iniciais do sistema) utilizada aqui para obter as curvas de energia de adsorção para a interação de O_2 com todas as monocamadas de PG apresentadas na Figura 4.1. A molécula O_2 está inicialmente posicionada 7 Å acima do plano PG.	21
4.3	Curvas energéticas de adsorção para todos os complexos PG/ O_2 estudados aqui. As curvas foram ajustadas usando a equação ILJ [1]. As configurações iniciais são ilustradas na Figura 4.2.	22
4.4	Mapas de energia de adsorção para as configurações energéticas mínimas nos casos (a) PG@A/ O_2 -H e (b) PG@A/ O_2 -V.	24
4.5	Valores de tempo de recuperação para as curvas de energia de adsorção PG@A/ O_2 -H e PG@A/ O_2 -V. Os valores de tempo de recuperação são apresentados na paleta de cores.	25

4.6	Estruturas de bandas eletrônicas para os sistemas investigados.	25
4.7	(painéis superiores)Potencial eletrostático sobre a estrutura e (painéis inferiores) as configurações de Orbital Molecular Ocupado Mais Alto (HOMO) e Orbital Molecular Desocupado Mais Baixo (LUMO) para o caso de maior energia de adsorção (PG@A/O ₂). No esquema de cores dos painéis superiores, os orbitais HOMO e LUMO são representados pelas zonas verde e cor-de-rosa, respectivamente.....	26

LISTA DE TABELAS

- 4.1 Energias de adsorção calculadas ϵ e distâncias de equilíbrio r_m do ajuste da curva apresentada na Figura 4.3, que foi realizada através da equação ILJ [1]. 22

1 INTRODUÇÃO

Desde o início dos anos 2000 que têm sido publicados vários trabalhos sobre Nanotubos de Carbono (CNTs) e Nanotubos de Nitreto de Boro (BNNTs) como sensores de gás [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Este interesse por parte da comunidade científica deve-se às propriedades estruturais e eletrônicas favoráveis que estes materiais nanoestruturados apresentam. Para além destas, características ópticas, magnéticas e termodinâmicas interessantes permitem o uso potencial desses materiais em dispositivos de armazenamento de energia [9, 10, 11, 12, 13] e biosensores [14, 15, 16]. Algumas referências sugeriram que os CNTs fossem superiores aos BNNTs quando estes tipos de objetivos são considerados [17, 18, 19]. Um estudo particularmente interessante concluiu isto ao investigar a adsorção de Hidrogênio e Metano em ambos os tipos de nanotubos com parede única [20, 21, 22]. O CNT apresentou maior energia de ligação, sugerindo que as espécies moleculares em geral estejam mais fortemente ligadas a estes nanotubos. Embora de importância crucial, a energia de ligação não é a única propriedade a ser considerada quando o potencial de adsorção das nanoestruturas é avaliado. Outras propriedades da estrutura eletrônica e estabilidade estrutural devem ser estudadas, pois estas propriedades podem ter impacto na estabilidade química e termodinâmica dos dispositivos. Devido ao sucesso inicial apresentado pelos CNTs, o esforço na investigação de tais propriedades nos BNNTs tem sido consideravelmente menor. Isto é um retrocesso porque os BNNTs são conhecidos por serem espécies estáveis que poderiam potencialmente dar origem a dispositivos que operam em ambientes extremos de temperatura e pH, por exemplo [23]. Uma vez que se sabe que estes sistemas têm um bom desempenho desde que seja utilizado o esquema de dopagem correto [24, 25, 26], é importante investigar minuciosamente diferentes propriedades dos BNNTs porque as desvantagens relativas do seu desempenho quando comparado com o CNTs podem ser compensadas por estas outras propriedades.

Estruturas 2D também têm sido utilizadas no desenvolvimento de sensores [27, 28, 29]. O Penta-Grapheno (PG) — um novo alótropo de carbono 2D com uma malha baseada na pastilha do Cairo (disposição pentagonal dos átomos) [30, 31] — foi teoricamente proposto como uma estrutura que contém hibridizações sp^3 e sp^2 de átomos de carbono, que são mais interessantes quando se trata de abrir por dopagem, novos canais para o mecanismo de adsorção de gás [32, 33]. Devido ao carácter tetraédrico da hibridização sp^3 , a superfície PG não é precisamente plana, o que sugere a existência de regiões com maior probabilidade de adsorção de moléculas (ver figura 4.1). Esta característica particular também amplia as opções de utilização de PG como camada ativa em novos protótipos de sensores [30]. Embora o PG

tenha mostrado tendências promissoras para desenvolver aplicações de sensores de gás [34], devido à sua indisponibilidade de síntese, as investigações neste sentido ainda são escassas.

Algumas contribuições teóricas na literatura, baseadas principalmente nos cálculos da teoria funcional da densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory), investigaram o mecanismo de adsorção de pequenas moléculas em PG [35, 35, 36, 37, 34, 38, 39, 40, 41]. Os resultados revelaram a existência de energias de adsorção substanciais para o complexo molécula/PG com transferência moderada de carga para as pequenas moléculas H_2O , H_2S , NH_3 , SO_2 , e NO [36]. No que diz respeito ao mecanismo de adsorção de moléculas de oxigênio nas redes de PG, os estudos na literatura são muito poucos [37]. É bem sabido que a presença de defeitos na malha é inevitável durante o processo de fabricação de nanomateriais [42, 43, 44]. Neste sentido, as investigações que têm em conta o impacto das vacâncias de um único átomo na interação entre pequenas moléculas e membranas PG podem contribuir para uma compreensão mais ampla do mecanismo de adsorção em sistemas com camadas ativas à base de carbono.

Aqui, utilizamos cálculos de DFT para estudar numericamente o efeito da adsorção de O_2 sobre as propriedades eletrônicas e estruturais das grades de PG dotadas de monovacâncias. Notavelmente, os nossos resultados apontam para a possibilidade de adsorção de O_2 em PG à temperatura ambiente com razoável energia de adsorção, baixo tempo de recuperação, e um bom grau de seletividade. Os cálculos aqui efetuados sugerem que o PG pode ser um candidato promissor para a produção de sensores O_2 abrem um canal para a compreensão do mecanismo de adsorção de pequenas moléculas em redes à base de carbono.

Estudamos também o desempenho do BNNT dopado com Ni, Pd, e Pt como sensor de CO_2 e NH_3 . Dois aspectos principais são de particular importância para esta abordagem. Primeiro, discutimos brevemente os efeitos de dopagem. A dopagem de Ni, Pd, e Pt é realizada quer pela substituição das espécies boro e nitrogênio. Uma comparação entre estes esquemas é realizada em conjunto com a do nanotubo puro. Em segundo lugar, e o mais importante, discutimos os efeitos do sistema dopado com as espécies adsorventes. O nosso objectivo é descrever qual é o melhor dopante em termos de distância de equilíbrio energético de adsorção do complexo e transferência de carga entre o nanotubo e em moléculas CO_2 e NH_3 .

2 METODOLOGIA

2.1 A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

DFT nos permite obter as propriedades de estados fundamentais de sistemas multieletrônicos. Tornando-se muito popular para tratar moléculas, átomos e sólidos, essa teoria passou a ser bastante utilizada pois o custo computacional e sua precisão, permite tratar sistemas com um número razoável de átomos[45]. Seus criadores Walter Kohn e John Polpe receberam o prêmio Nobel de Química em 1998 por conta desses trabalhos[46]. A base desses cálculos é conhecida como primeiros princípios ou "ab initio", pois o hamiltoniano do sistema é formado por termos que sempre apresentam um significado físico, não existindo parametrização ou argumentos empíricos[45, 47]. A função de onda Ψ é o objeto de estudo fundamental da mecânica quântica, pois se Ψ for conhecida temos acesso as informações para um determinado estado do sistema. O problema da função de onda está nos graus de liberdade pois Ψ é uma quantidade que depende de $4N$ graus de liberdade espaciais ($3N$ graus espaciais e N graus de *spin*), dificultando assim o tratamento computacional. Uma das maneiras de resolver esse problema foi sugerida pelos pesquisadores Pierre Hohenberg e Walter Kohn, que usaram a densidade eletrônica do sistema para a resolução do problema dos graus de liberdade.

A densidade eletrônica total é entendida como o número total de elétrons por unidade de volume, isso para um dado estado eletrônico. Sendo designada por $\rho(\vec{r})$ e definida em termos da função de onda total como a integral que multiplica sobre as coordenadas de spin de todos os estados e sobre todas as coordenadas espaciais, exceto em r , a expressão da densidade é:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, s, s_2, \dots, s_n)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N ds \dots ds_N, \quad (2.1)$$

onde $\rho(\vec{r})$ será a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons dentro do elemento de volume $d\vec{r}$, com Spin arbitrário, enquanto os outros $N - 1$ elétrons possuem posições e spins arbitrários no estado representado por Ψ [48]. A função $\rho(\vec{r})$ é positiva, possui três variáveis espaciais (x, y, z), com probabilidade de se anular no infinito e interage sobre todo volume gerando um número total de N elétrons do tipo:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0, \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (2.2)$$

A densidade eletrônica é um observável podendo ser medida experimentalmente por difração de elétrons[48, 45]. $\rho(\vec{r})$ exibe um máximo com o valor no infinito, devido a força atrativa exercida pela carga positiva do núcleo.

2.2 TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN

Antes do surgimento do DFT, o modelo mais antigo para o estudo de estrutura eletrônica era o de Thomas-Fermi. Este modelo não gera bons resultados quando é aplicado a átomos ou moléculas, devido a forma bem simplificada de descrever a energia cinética que despreza os termos de troca e correlação eletrônica[49]. Em 1964 Hohenberg e Kohn publicou um artigo na tentativa de mudar essa situação, demonstrando por meios de teoremas que a energia do estado fundamental e outras propriedades eletrônicas são definidas unicamente pela densidade eletrônica [49, 45, 48]. A demonstração de Hohenberg e Kohn teve como objetivo provar que o formalismo da densidade eletrônica conduzia a uma teoria exata para sistemas de muitos elétrons, sendo aplicado em sistemas eletrônicos que interagem sob ação de um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, podendo incluir problemas de elétrons e núcleos fixos, onde o Hamiltoniano dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i=j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}. \quad (2.3)$$

é o hamiltoniano eletrônico para um sistema de muitos elétrons. Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer ele assume a seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.4)$$

Esta equação pode ser reescrita como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.5)$$

O termo $v(\vec{r}_i)$ da equação 2.4 e a energia de repulsão núcleo-núcleo V_{NN} são dados respectivamente por:

$$v(\vec{r}_i) = - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|r_i - \vec{R}_A|}, v_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (2.6)$$

Com isto temos que a energia total do sistema será igual a

$$W = E + V_{nn}. \quad (2.7)$$

Minimizando o funcional de energia $E(\Psi)$, por meio do método variacional, é possível determinar a função de onda quanto a energia total do estado fundamental, isto é:

$$E(\Psi) = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0. \quad (2.8)$$

Para um determinado sistema de N elétrons, o potencial externo $v(\vec{r})$ constrói completamente o Hamiltoniano da equação 2.10. Portanto, N e $v(\vec{r})$ determinam todas as propriedades do estado fundamental, sendo que o potencial define uma estrutura nuclear para um sistema da forma que junto com o número de elétrons, é possível determinar todas as propriedades eletrônicas. Ao invés de N e $v(\vec{r})$, Hohenberg e Kohn postularam que a variável básica da DFT será a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, gerando dois teoremas:

teorema 1 : Para qualquer sistema de partículas interagentes, o potencial externo, $V_{ext}(\vec{r})$, é determinado, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$.

teorema 2 : Um funcional para a energia $E(\rho)$, em termos da densidade $\rho(\vec{r})$ pode ser definido, valendo para qualquer potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. A energia do estado fundamental é o mínimo global deste funcional e a densidade $\rho(\vec{r})$, que minimiza o funcional, é a densidade de estados fundamental, $\rho_0(\vec{r})$.

Com estes teoremas, podemos afirmar que todas as propriedades de um sistema definido por um potencial $V_{ext}(\vec{r})$ serão determinadas por $\rho_0(\vec{r})$. De modo particular, a energia do estado fundamental associada a ρ é calculada através do funcional

$$E_{HK}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{11}, \quad (2.9)$$

onde E_{11} é a energia de interação do núcleo e $F_{HK}[\rho]$ é um funcional incluindo todas as energias internas, cinética e potencial do sistema na interação do elétron. $F_{HK}[\rho]$ atinge seu valor mínimo em relação a todas as densidades permitidas, se e somente se, a densidade de tentativa inicial for igual a densidade exata do estado fundamental, ou seja, para $\rho^1(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$. Com isso, a aplicabilidade desse método variacional está limitada à energia do estado fundamental, visto que a propriedade que fornece a menor energia possível do sistema é explicitamente usada. Portanto, não podemos utilizar diretamente essa estratégia para o problema, onde o objetivo é determinar energias e propriedades de estados excitados eletronicamente. Por esse motivo, a DFT é uma teoria exata apenas para o estado fundamental.

O procedimento empregado por Kohn e Sham, leva ao cálculo exato de propriedades de sistemas de muitos corpos, usando o método de partículas independentes [50]; isso nos permite gerar formulações aproximadas com sucesso. Assim, como o método de auto-consistência, a aproximação de Kohn-Sham envolve partículas independentes, mas com uma densidade de partículas interagentes[45, 50].

2.3 O FORMALISMO DE KOHN-SHAM

Com o objetivo de substituir as interações complicadas de um sistema de muitos corpos a aproximação de Kohn-Sham obedece o Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_I \frac{\nabla_i^2}{M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (2.10)$$

Para facilitar a resolução de \hat{H} , o ansatz de Kohn-Sham assume que a densidade do estado fundamental do sistema original interagente é igual a de algum sistema não-interagente [50]. Isso conduz a equações de partículas independentes, que descrevem um sistema não-interagente, considerado exatamente solúvel. No entanto, ainda é necessário incluir termos de muitos corpos no Hamiltoniano para que esse sistema de partículas independentes descreva perfeitamente o problema real (sistemas multieletrônicos). Com isso, esses termos são implementados no funcional de troca e correlação da densidade, que é um dos termos do Hamiltoniano não-interagente [50]. Desta forma a solução da equação nos fornece a densidade do estado fundamental e a energia do sistema interagente original com uma precisão limitada, sendo isso uma consequência das aproximações feitas no funcional de troca e correlação. As equações de Kohn-Sham têm conduzido a aproximações muito úteis, que estão sendo a base da maioria dos cálculos conhecidos como previsões *ab initio* (primeiros princípios) de propriedades da matéria condensada e sistemas moleculares grandes. O funcional de troca e correlação pode ser construído por meio de duas aproximações básicas: pela aproximação da densidade local (LDA, do inglês Local-density approximations) ou por aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês generalized gradient approximations). Contudo, estas aproximações falham para casos onde o sistema apresenta elétrons fortemente correlacionados [51]. Isso conduz a situações presentes, nas quais há grande interesse de se construir um funcional que seja utilizado e manipulado de tal forma que as dificuldades e falhas sejam vencidas. A partir disso, é possível calcular as propriedades de estrutura eletrônica desses sistemas com maior precisão, lembrando que todos os métodos de cálculo de propriedades eletrônicas enfrentam dificuldades para resolver sistemas multieletrônicos fortemente correlacionados.

O ansatz de Kohn e Sham é aplicado para o estado fundamental, assim como, outros sistemas que visam obter informações de propriedades eletrônicas[45]. Os teoremas mais fundamentais da teoria do funcional da densidade (Teoremas 1 e 2) mostram que a princípio a densidade do estado fundamental determina todas as propriedades. Nos trabalhos teóricos atuais, um grande problema está nos métodos para calcular propriedades do estado excitado, pois a DFT é uma teoria do estado fundamental[45].

O ansatz de Kohn-Sham apoia-se sobre as suposições:

- 1 A densidade exata do estado fundamental pode ser determinada pela densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não-interagentes. Isso é chamado de “V - representável não-interagente” e conduz a uma relação entre os sistemas real e auxiliar;
- 2 O Hamiltoniano é escolhido para ter um operador de energia cinética usual e um potencial local efetivo $V_{eff}^\sigma(\vec{r})$ atuando no elétron de spin σ no ponto \vec{r} . A forma local não é essencial, mas é uma simplificação extremamente útil que é muitas vezes entendida como definição característica da aproximação de Kohn-Sham. O potencial efetivo auxiliar $V_{eff}^\sigma(\vec{r})$ pode ser dependente do spin.

O cálculo é executado para um sistema auxiliar de partículas-independentes definido pelo Hamiltoniano auxiliar

$$\hat{H}_{aux} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V\vec{r}, \quad (2.11)$$

usando as unidades atômicas, $\hbar = m_e = e = \frac{4\pi}{\epsilon_0} = 1$ [50]. $V(\vec{r})$ não é especificado nesse ponto, sendo a expressão aplicada para todo $V(\vec{r})$ no limite de interação, temos que definir em seguida o funcional para o limite da densidade que será dado por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.12)$$

a energia cinética de partículas-independentes T_s é dada por

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla \psi_i|^2, \quad (2.13)$$

e a energia de interação coulombiana clássica como auto-interação da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é expressa por[50]

$$E_{Hartree}[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.14)$$

Para Kohn-Sham, a aproximação completa da interação no problema de muitos-corpos é feita com o objetivo de reescrever a expressão de Hohenberg-Kohn para a energia do estado fundamental, Equação 2.9, na forma

$$E_{KS} = T_s[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{Hartree}[\rho] + E_{II} + E_{XC}[\rho], \quad (2.15)$$

onde V_{ext} é o potencial devido o núcleo e algum outro potencial externo, E_{II} é a interação entre núcleos e E_{xc} é a energia troca correlação [45]. Somando os termos V_{ext} , $E_{Hartree}$ e E_{II} , obtêm-se a energia clássica de Coulomb. Desta forma, T_s (energia cinética) das partí-

culas é dada como um funcional de orbitais; no entanto, T_s deve ser um funcional único de densidade $\rho(\vec{r})$ pelo argumento de Hohenberg-Kohn aplicados no Hamiltoniano de partículas independentes, Equação 2.12.

Todos os efeitos de troca e correlação da interação de muitos corpos são agrupados no funcional de energia E_{xc} . Comparando a energia de Hohenberg-Kohn (Equação 2.9), com a energia de Kohn-Sham (Equação 2.15), encontramos E_{xc} que pode ser escrito em termos do funcional de Hohenberg-Kohn como

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - (T_s[\rho] + E_{Hartree}[\rho]), \quad (2.16)$$

de forma mais explícita

$$E_{xc}[\rho] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[\rho] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[\rho], \quad (2.17)$$

sendo que, $[\rho]$ e o funcional da densidade que depende da posição \vec{r} , também podendo ser dependente do *spin*[45]. Com a Equação 2.17, podemos ver que $E_{xc}[\rho]$ pode ser um funcional, mostrando explicitamente que E_{xc} é justamente a diferença da energia cinética com a energia de interação interna da verdadeira interação do sistema multieletrônico, colocada nesse sistema fictício de partículas independentes, onde a interação elétron-elétron é substituída pela energia de Hartree[45]. Se $E_{xc}[\rho]$ é conhecido e definido em (2.17), então a energia exata do estado fundamental de um problema de muito elétrons, poderá ser encontrada resolvendo a equação de Kohn-Sham para partículas independentes.

Assumindo que o funcional de troca e correlação é conhecido, temos agora meios de encontrar a densidade eletrônica do sistema e conseqüentemente as soluções da equação de Schrödinger. A preocupação maior fica por parte do custo computacional na resolução de problemas relacionados a cálculos de DFT no processo de minimização de energia. No entanto, o sucesso dos resultados obtidos pelo uso da DFT em conjunto com as equações de Kohn-Sham está inteiramente relacionado com a escolha apropriada para o potencial de troca e correlação $V_{XC}[\rho(\vec{r})]$. Com isso, temos várias aproximações para esse termo, nas quais, podemos destacar as duas que são mais utilizadas para fazer cálculos de estruturas eletrônicas, a aproximação da densidade local (LDA)[52] e a aproximação do gradiente generalizado (GGA) [53].

2.4 APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL (LDA)

O desafio principal do método de Kohn-Sham é descobrir um funcional que determine os

termos de troca e correlação. Aproximações foram propostas para resolver esse problema na literatura[50]. Os termos que compõem o funcional de E_{xc} são: a energia cinética residual do sistema real, a energia de troca (devido a antissimetria do sistema), a energia de correlação coulombiana (repulsão intereletrônica) e a de correção de auto-interação (SIC, do inglês Self Interaction Correction)[45]. Essa última, refere-se ao fato de que a expressão clássica da repulsão da nuvem eletrônica, permite levar em conta a interação de um elétron com a densidade de carga criada por ele mesmo, o que deve ser compensado[54, 45].

A forma mais simples de aproximação para o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ é a aproximação da LDA. Nessa aproximação, a densidade eletrônica é considerada como um gás de elétrons uniforme, cuja densidade eletrônica é constante por todo o espaço[55]. Assim a aproximação LDA vale para sistemas em que $\rho(\vec{r})$ varia lentamente, ou seja, a energia $E_{xc}[\rho]$ é dada pelo funcional local

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d^3r, \quad (2.18)$$

sendo $(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom})$ é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho(\vec{r})$. O *jellium* é um meio hipotético eletricamente neutro, de volume infinito, consistindo de um número infinito de elétrons interagentes movendo-se em um espaço, no qual uma carga positiva é distribuída de modo uniforme e contínuo[45]. O número de elétrons por unidade de volume tem um valor diferente de zero e constante igual a $\rho(\vec{r})$. Os elétrons no *jellium* formam um gás de elétrons homogêneo. Efetuado a derivada de 2.18, teremos:

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}}{\partial \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})}. \quad (2.19)$$

Kohn e Sham sugeriram o uso das Equações 2.18 e 2.19 como aproximações para E_{xc} e V_{xc} sendo este o procedimento chamado de aproximação LDA. Na aproximação LDA, a energia é formada pela soma de dois termos: o primeiro é o de troca $\varepsilon_x^{hom}(\rho)$ e o segundo é o de correlação $\varepsilon_c^{hom}(\rho)$ [50]. O primeiro é obtido exatamente para um gás de elétrons homogêneo (da mesma forma que é feito no modelo de Thomas-Fermi, onde $\varepsilon_x^{hom}(\rho) \propto \rho^{1/3}$ [45]. No entanto, o termo de correlação não tem uma forma analítica, por isso tem que ser parametrizado[45].

2.5 APROXIMAÇÃO DO GRADIENTE GENERALIZADO (GGA)

Uma melhora na abordagem LDA é a incorporação do gradiente da densidade eletrônica

$[\nabla\rho(\vec{r})]$ no integrando da expressão da energia de E_{xc} [56, 57]. A densidade eletrônica deixa de ser constante e a sua variação é representada pelo seu gradiente dentro da função característica de troca e correlação. Isso é feito na aproximação do gradiente generalizado (GGA) com a seguinte forma funcional semilocal

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f_{xc}(\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \nabla\rho^\alpha(\vec{r}), \nabla\rho^\beta(\vec{r}))d^3r. \quad (2.20)$$

Existem diversas sugestões para a dependência explícita, tanto da densidade como do gradiente da densidade, que constitui o integrando de f_{xc} [56, 57, 45]. Isso tem sido feito incluindo-se funcionais semi-empíricos, os quais contêm parâmetros que são ajustados de acordo com valores encontrados na literatura ao invés de derivados de primeiros princípios[45].

Na prática, E_{xc}^{GGA} é geralmente escrito em termos das contribuições de troca e correlação[56], isto é:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (2.21)$$

Soluções para esses dois termos são procuradas individualmente. Elas são difíceis de serem construídas, pois se trata de uma manipulação matematicamente complexa, a qual é realizada levando em conta as condições de contorno que os funcionais devem obedecer e, portanto, fornecer resultados satisfatórios. Isso não segue nenhuma teoria, ou seja, o guia para a construção desses funcionais são os dados obtidos experimentalmente[45]. Por exemplo, a forma atual de E_x^{GGA} e E_c^{GGA} não contêm o entendimento da física que os mesmos se propõe a descrever. O termo de troca, E_{xc}^{GGA} , é reescrito como

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \sum_{\sigma} \int f_{xc}(S_{\sigma})\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})d^3r. \quad (2.22)$$

O argumento da função f_{xc} é o gradiente da densidade reduzida para o spin σ

$$S_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})}, \quad (2.23)$$

sendo S_{σ} é entendido como um parâmetro para representar a inhomogeneidade local do sistema[45]. Ele pode assumir valores altos não só para gradientes grandes, mas também em regiões de densidade baixa, como acontece para pontos distantes do núcleo. O valor de S_{σ} é dividido por $\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})$ porque a expressão precisa ser adimensional, ou seja, a dimensão de densidade é $[r]^{-3}$. O seu gradiente tem dimensão $[r]^{-4}$ e portanto, o gradiente reduzido será adimensional.

2.6 MODELO LENNARD-JONES APRIMORADO

No sistema molecular as unidades estão sujeitas a forças distintas, no limite de menor e maior separação. Tais forças são respectivamente forças repulsivas para distâncias menores e atrativas para longas distâncias. O modelo matemático que descreve esse comportamento das interações moleculares foi proposto em 1924 por Lennard-Jones [58, 59]. O potencial Lennard-Jones é dado por:

$$V(R) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12} - 2\left(\frac{\sigma}{R}\right)^6\right], \quad (2.24)$$

onde ϵ é a profundidade do potencial e σ é a distância internuclear de equilíbrio [59]. Na Equação 2.24, o primeiro termo descreve a repulsão e o segundo termo descreve a atração.

Experiências envolvendo gases nobres foram realizadas para verificar a confiança de uma função potencial de interação que foi proposta por Pirani e colaboradores [1] envolvendo apenas um parâmetro a mais que o modelo LJ, denominada de (ILJ, do inglês Improved Lennard-Jones). O potencial ILJ elimina uma parcela das deficiências geradas pelas interações de curto alcance é de longo alcance do modelo LJ, e tem a seguinte forma :

$$V(R) = \epsilon\left[\frac{m}{n(R) - m}\left(\frac{R_m}{R}\right)^{n(R)} - \frac{n(R)}{n(R) - m}\left(\frac{R_m}{R}\right)^m\right], \quad (2.25)$$

onde ϵ e R_m representam respectivamente a profundidade do potencial e a sua localização [59].

Na Equação 2.25, o primeiro termo descreve a repulsão e o segundo termo descreve a atração. O expoente do segundo termo assume valores: $m=6$ para sistemas que contém átomos e moléculas neutro – neutro, $m=4$ para sistemas íons – neutro e $m=1$ para casos íons – íons. O termo $n(R)$ é dado por

$$n(R) = \beta + 4\left(\frac{R}{R_m}\right)^2, \quad (2.26)$$

onde β é um fator relacionado à dureza dos dois elementos (átomos) que interagem [59].

2.7 PSEUDOPOTENCIAIS

Um sistema molecular com elevada quantidade de elétrons interagentes muito dependioso ou até mesmo inviável de ser tratado computacionalmente. A teoria de pseudopotenciais,

obtida por Phillips e Kleimann [47], foi um passo dado para aproximar para a resolução da equação de Schrodinger eletrônica. Ela se baseia em aproximar o potencial correspondente à interação elétron – núcleo por um pseudopotencial efetivo mais fraco, e substituir as funções de onda de elétrons de valência, que oscilam na região central (caroço) , por funções de onda, que variam suavemente na região do núcleo [60] .

Nos átomos, os elétrons que têm proximidade do núcleo sentem um forte potencial atrativo que por sua vez participam pouco das ligações químicas. O que é totalmente diferente dos elétrons de valência que estão fracamente ligados ao núcleos e por isso apresentam grande participação nas ligações químicas, determinando desta forma a maior parte das propriedades físicas de uma molécula.

Resumidamente, o pseudopotencial é um potencial efetivo utilizado para substituir o potencial real gerado pelos prótons e elétrons próximos ao núcleo onde chamamos de caroço[61]. Com esta substituição, os estados eletrônicos do caroço são eliminados e os elétrons de valência são descritos por uma nova função, uma pseudo função de ondas sem nodos[60]. Reduzindo, desta forma, o custo computacional simplificando os cálculos de estrutura eletrônica. Os pseudopotenciais de norma conservada são os mais utilizados[45]. Estes devem satisfazer às seguintes condições :

- 1- os autovalores obtidos devem ser idênticos aos verdadeiros ;
- 2- Para $r \geq r_c$, as pseudo funções devem ser iguais às funções de onda reais, onde r_c é o raio de corte;
- 3- A carga total na região $r \leq r_c$ calculada pelas pseudo funções e pelas autofunções originais é idêntica;
- 4- A derivada logarítmica da pseudo função é equivalente à da função de onda real para $r \geq r_c$.

Em nossos trabalhos tratamos interações eletrônicas de núcleo-valência pela representação da inclusão de pseudopotenciais DFT semi-core para todos os resultados obtidos nesta tese[62].

3 ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO E AMÔNIA EM NANOTUBOS DE NITRETO DE BORO DOPADOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

3.1 DETALHES COMPUTACIONAIS

As propriedades da estrutura eletrônica foram calculadas através da utilização do módulo DMol³ do conjunto de Software Materials Studio [63, 64, 65]. Todos os cálculos foram realizados considerando a Aproximação Gradiente Generalizada Irrestrita de Spin (GGA) com o conjunto de base PBE funcional e DNP [62]. Os cálculos preliminares permitiram-nos concluir que tal combinação nos mostrava o melhor compromisso entre acurácia e viabilidade computacional (Ver Apêndice B, paper I, Tabelas 1 e 2). As interações eletrônicas de núcleo-valência foram representadas pela inclusão de pseudopotenciais semi-core DFT [62]. O limiar de corte orbital foi fixado em 4,0 e a força de otimização em 0,01 eV. Os pontos K na zona de Brillouin foram considerados (1,1,2) numa malha de Monkhorst-Pack [66]. Uma célula de (25,25,6,4) unidade tetragonal foi definida de modo a evitar a interação artificial com a imagem das células vizinhas. Neste trabalho simulamos BNNT(6,6) com 72 átomos como superfície adsorvente. Figura 3.1 apresenta os diferentes esquemas de ataque de gás considerados num nanotubo intacto. As nanoestruturas dopadas do metal foram atacadas de forma semelhante pelas espécies gasosas, considerando os átomos de carbono e nitrogênio diretamente acima do metal dopante.

Como o raio atômico dos metais é consideravelmente maior do que o Boro e o Nitrogênio, o que mostra a Figura 3.2, fica evidente que a estrutura dopada é deformada quando comparada com o nanotubo intacto, com a extensão da espécie dopante para fora da parede do nanotubo.

A energia de adsorção é calculada como a diferença entre a energia eletrônica das estrutura complexa (após o processo de adsorção ter ocorrido) e a soma das energias das espécies isoladas de acordo com a mesma:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{complex}} - E_{\text{BNNT}} - E_{\text{gas}}. \quad (3.1)$$

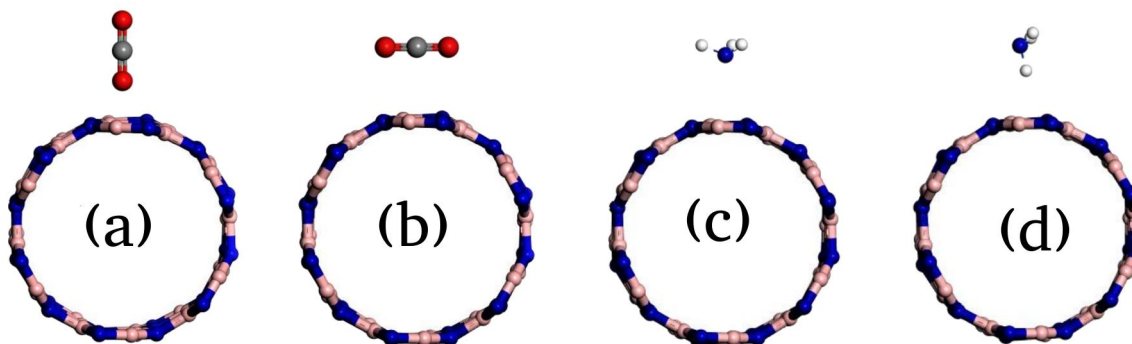


Figura 3.1 – (Posições das moléculas CO_2 e NH_3 em relação ao nanotubo BNNT(6,6)).

Empregando uma variação sistemática das distâncias entre a espécie de gás e o nanotubo com os correspondentes cálculos de pontos energéticos das quantidades da equação 3.1.

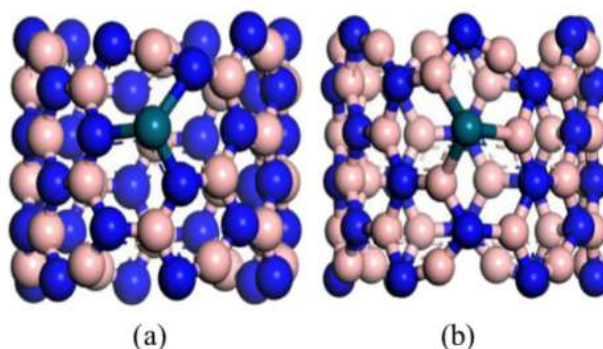


Figura 3.2 – representação esquemática de BNNTs dopado. O dopante substitui apenas um átomo **B** no painel a um átomo **N** final no painel b na região central do nanotubo. O dopante é representado por um sítio verde posicionado no topo do átomo para maximizar a sua interação o dopante substitui apenas um átomo **B** no painel (a) um átomo **N** no painel (b) na região central do nanotubo. O dopante é representado por um sítio verde posicionado no topo do átomo dopante para maximizar a sua interação. No esquema de cores, os átomos **N** e **B** são representados pelas cores azul e rosa, respectivamente.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Iniciamos a análise dos resultados apresentando um quadro resumo contendo os resultados estruturais e eletrônicos dos diferentes candidatos a sensores de gás (Ver Apêndice B, paper I, tabela 3). A ideia é isolar os melhores candidatos em termos de substituição do local, dopantes e direção de adsorção segundo a Figura 3.1 para que os cálculos acima mencionados possam ser realizados para os casos mais promissores. Nesta tabela, R_e é a distância de equilíbrio do complexo, ou seja, o ponto com a energia mais negativa de acordo com a

equação 3.1. E_{HOMO} e E_{LUMO} correspondem às energias do Orbital Molecular Ocupado mais Alto (HOMO) e do Orbital Molecular Desocupado mais Baixo (LUMO), respectivamente. Q_T corresponde à transferência de carga entre as estruturas. A notação adotada na primeira coluna da tabela começa com uma letra correspondente à Figura 3.1, que representa tanto a espécie de gás como a direção da adsorção. Um traço após a letra significa que o sistema é primitivo, enquanto o nome do átomo representa a espécie substituída pelo metal descrito na segunda coluna.

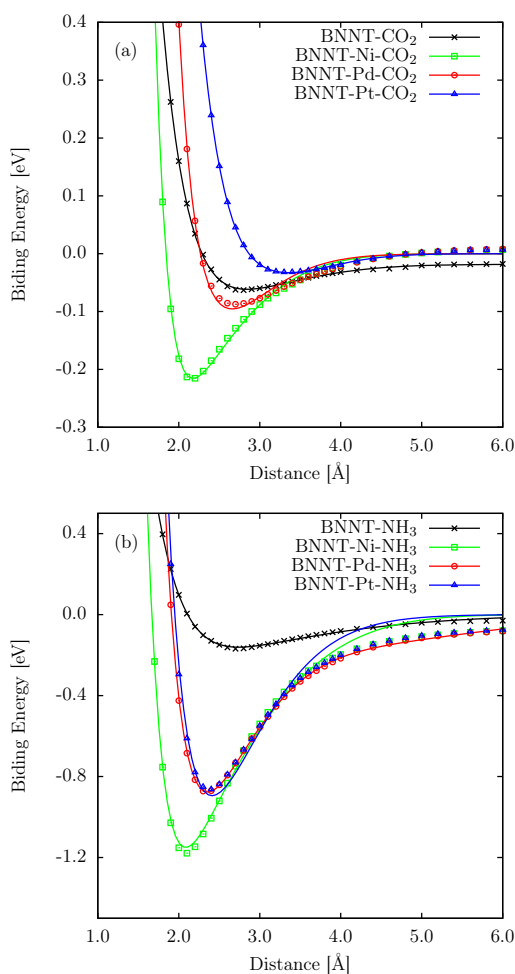


Figura 3.3 – Energia de ligação para nanotubos BNNT, BNNT@Ni, BNNT@Pd e BNNT@Pt na presença de (a) CO_2 e (b) NH_3 .

Como tendência geral, pode-se ver que os BNNTs primitivos tendem a apresentar energias de adsorção consideravelmente menores do que os seus correspondentes dopados. Isto é especialmente verdade para a espécie Níquel que, de fato, se espera que seja a mais reativa dos metais estudados.

Destacamos nos quadros da tabela 3 do Apêndice B os sistemas mais promissores no que diz respeito aos candidatos à adsorção de gás. O objetivo é realizar o restante da análise nestes sistemas específicos. Para a adsorção de dióxido de carbono, obteve-se que a configuração de ataque A era preferível, quando o oxigênio ataca diretamente o dopante Níquel

que substituiu o nitrogênio do nanotubo. Quanto à adsorção de Amônia, também produziu a adsorção mais favorável com Níquel substituindo o Nitrogênio, mas desta vez quando o gás se aproximou do BNNT dopado de acordo com a configuração C. Estas conclusões são obtidas principalmente a partir da avaliação da energia de adsorção. Em excesso podem ser resumidas da seguinte forma: obtivemos que o Níquel é o melhor dopante e o seu desempenho é especialmente favorável quando se substitui um átomo de Nitrogênio a partir do nanotubo; também, o processo de adsorção é facilitado quando o átomo mais eletronegativo da espécie gasosa está mais próximo do metal, um resultado que decorre diretamente do fato de os metais serem espécies ricas em elétrons.

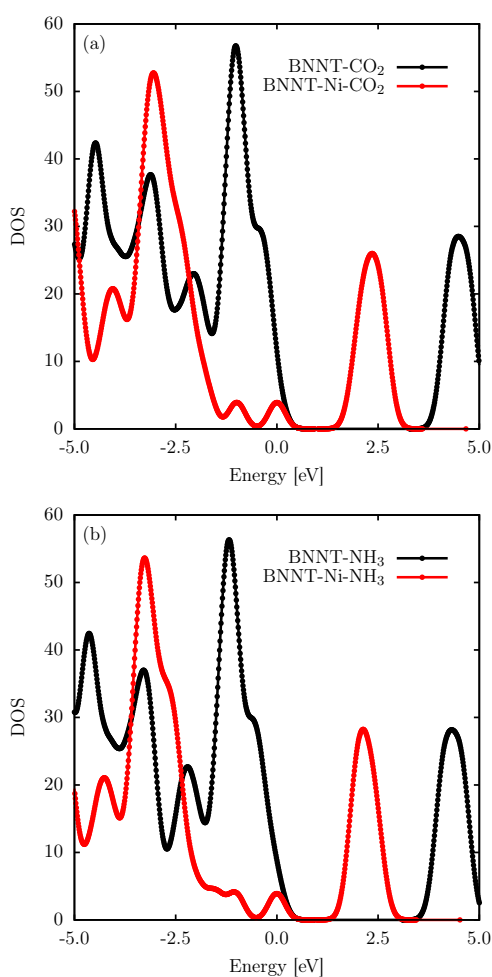


Figura 3.4 – Densidade de estados para o nanotubo BNNT(linha preta) e BNNT@Ni (linhas vermelhas) na presença de (a) CO₂ e (b) NH₃.

Tendo estes resultados em mente, podemos agora recorrer à análise dos PECs dos processos de adsorção de CO₂ e NH₃.

Figura 3.3(a) apresenta os PECs relacionados com o processo de adsorção dos primeiros de acordo com a configuração A da Figura 3.1(a). Aqui, o nitrogênio é a espécie substituída no nanotubo sempre que a dopagem é efetuada. A figura contém PECs de BNNTs puros (preto), Pt dopados (azul), Pd dopados (vermelho) e Ni dopados (verde). Podemos ver cla-

ramente a diferença entre as profundidades dos poços, ficando evidente que a dopagem de Ni gera poços mais profundos, atingindo mais de 0,2 eV. A figura é uma prova irrefutável da importância da dopagem no processo de adsorção em BNNTs. Ao dopar os BNNTs com Níquel através da substituição do nitrogênio da rede gera um poço suficientemente profundo para que vários níveis vibracionais possam ser suportados. Isto poderia ter um impacto importante na vida útil do complexo e, como consequência, na sua estabilidade. A figura 3.3(b) apresenta a comparação entre os PECs do processo de adsorção de NH_3 pelos diferentes BNNTs. Mais uma vez pode-se ver claramente o aumento da energia de adsorção quando o esquema de dopagem é considerado. Neste caso, a energia de adsorção do BNNT dopado de Ni atinge 1,17 eV, o maior descrito no presente estudo.

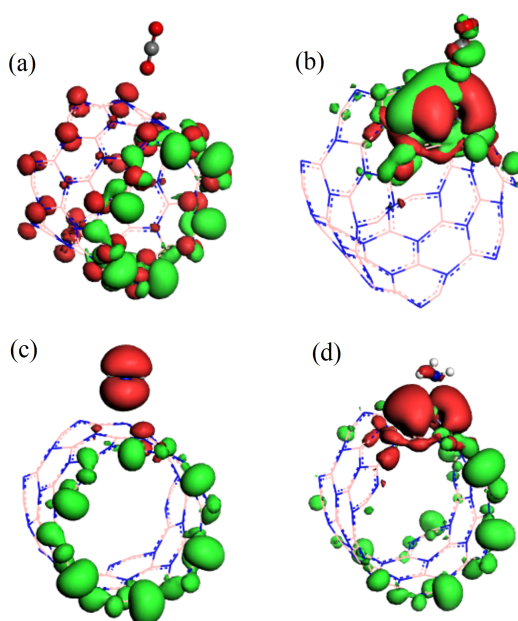


Figura 3.5 – Homo-Lumo CO_2 e NH_3 em relação ao nanotubo BNNT(6,6).

A figura 3.4 compara a estrutura eletrônica entre os BNNTs puros e dopados de Ni nas respectivas distâncias de equilíbrio, descrevendo o DOS do sistema. As diferenças do padrão são notáveis, sugerindo assim que, de fato, o esquema de dopagem afeta profundamente a estrutura eletrônica do sistema. Em particular, observa-se claramente a diminuição da diferença de energia manifestada pela presença de estados próximos de 2,4 eV. Figura 3.5 apresenta os orbitais de fronteira HOMO e LUMO. Pode-se ver claramente que a presença do dopante induz um grau ainda maior de localização destes orbitais em torno do local de adsorção. Tais propriedades podem ter influências sobre as propriedades elétricas de um dispositivo como o sensor de gás. Por exemplo, uma diminuição do déficit energético contribui para uma maior condutância do sistema, permitindo assim que os transportadores de carga gratuita se movimentam de forma mais eficiente através da rede. Isto pode ser utilizado como uma via para o mecanismo de detecção da espécie de gás.

Figura 3.5(painéis (c) e (d)) apresenta a estrutura eletrônica do sistema na presença de

NH_3 . Tal como no caso do CO_2 , o procedimento de doping diminui substancialmente a diferença de energia do complexo de 0,153 para 0,071 eV, aumentando assim o caráter metálico do sistema. Uma análise das orbitais de fronteira também sugere uma maior localização em torno dos locais de adsorção. Outros casos que demonstraram ser menos proeminentes para os sensores de CO_2 e NH_3 , e que justificam a escolha feita em relação aos nanotubos dopado com Ni utilizados aqui, são apresentados no material suplementar do paper I.

4

O₂ ADSORÇÃO EM MONOCAMADAS DE PENTA-GRAFENO DEFEITUOSAS

4.1 DETALHES COMPUTACIONAIS

As propriedades estruturais e eletrônicas dos complexos PG/O₂ foram estudadas usando o módulo DMol³ implementado no software Biovia Materials Studio [63, 64, 65]. Em todos os cálculos, considera-se a Aproximação da Densidade Local (LDA) empregando o Perdew-Wang (PWC) funcional com spin sem restrições (DNP), e um conjunto básico numérico de orbitais atômicos com funções polarizadas [67, 68]. A correção BSSE é utilizada através do método de contrapeso, e as interações eletrônicas de núcleo-valência são representadas pela inclusão de pseudo-potenciais DFT semi-core [62]. Os pontos K na zona de Brillouin são considerados dentro de uma malha de $14 \times 14 \times 1$ Monkhorst-Pack mesh [66]. As estruturas para as monocamadas de PG, tal como apresentadas na Figura 4.1, são obtidas através da definição das seguintes tolerâncias: 1×10^{-5} para o campo auto-consistente, 0,002 Ha/Å para a força máxima, e 0,005 Å para o deslocamento máximo. Uma supercélula de 3×3 com um espaço de vácuo de 30 Å é utilizada para modelar os complexos PG/O₂ em interação. Vale a pena sublinhar que este conjunto de parâmetros foi utilizado com sucesso noutros estudos teóricos, onde a adsorção de pequenas moléculas na superfície das nanoestruturas também foi investigada [69, 70, 71, 72]. Na figura 4.1, as grades PG contêm sp^3 -átomos de carbono hibridizados (esferas negras) e sp^2 -átomos de carbono hibridizados (esferas cinzentas). A figura 4.1(a) apresenta a estrutura para uma monocamada não defeituosa de PG. As figuras 4.1(b) e 4.1(c) descrevem as estruturas de monocamadas de PG com um defeito pela retirada de um átomo de carbono com simetria sp^3 -hibridizado (PG@A) e sp^2 -átomos de carbono hibridizado (PG@B), respectivamente. Vale a pena salientar que estas estruturas foram estudadas muito recentemente [38]. Os parâmetros estruturais aqui obtidos (destacados na Figura 4.1) são d (in-plane C–C distance), h (fora do plano C–C distance), e θ (grau de planaridade). Os seus valores são: $d_1 = 1.34 \text{ \AA}$, $d_2 = 1.54 \text{ \AA}$, $d_3 = 1.55 \text{ \AA}$, $d_4 = 1.33 \text{ \AA}$, $d_5 = 1.50 \text{ \AA}$, $d_6 = 1.37 \text{ \AA}$, $d_7 = 1.41 \text{ \AA}$, $d_8 = 1.45 \text{ \AA}$, $d_9 = 1.51 \text{ \AA}$, $d_{10} = 1.51 \text{ \AA}$, $h_1 = 0.039 \text{ \AA}$, $h_2 = 0.050 \text{ \AA}$, $h_3 = 0.047 \text{ \AA}$, $\theta_1 = 135.01^\circ$, $\theta_2 = 139.21^\circ$, e $\theta_3 = 137.63^\circ$. É importante notar que estes valores estão em bom acordo com os relatados noutros estudos teóricos da literatura [34, 38].

Na nossa abordagem computacional, a molécula O₂ é posicionada paralelamente (O₂-H)

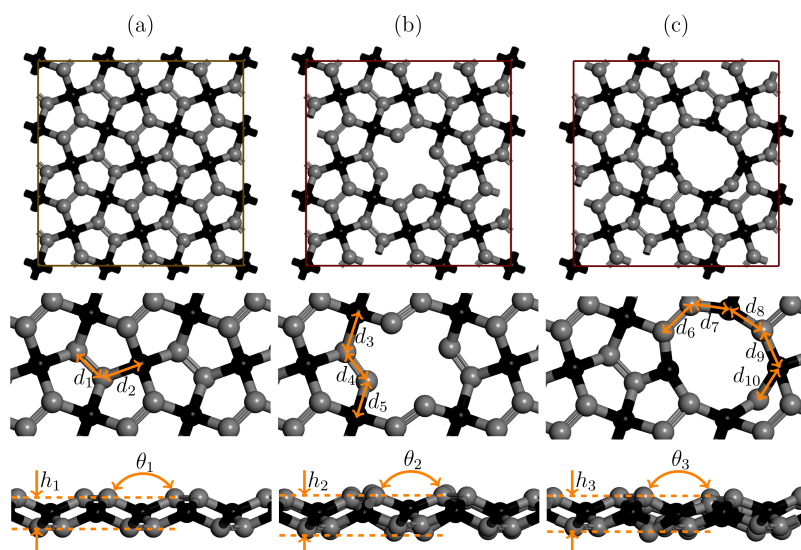


Figura 4.1 – Painéis superiores: Representação esquemática para as configurações de (a) PG não defeituoso, (b) uma monocamada de PG com defeito pela retirada de um átomo de carbono hibridizado de sp^3 , e (c) uma monocamada de PG com defeito pela retirada de um átomo de carbono hibridizado sp^2 . Painéis médios: regiões alargadas para realçar os defeitos da monocamada. Painéis inferiores: vista lateral das redes de PG. No esquema de cores, os átomos de carbono sp^3 -hibridizados são as esferas pretas e os átomos de carbono sp^2 -hibridizados são os cinzentos.

ou perpendicular (O_2 -V) ao plano PG, a uma distância inicial de 7,0 Å. (ver Figura 4.2). O mecanismo de adsorção para estes complexos PG/ O_2 foi investigado considerando seis casos, em que a molécula O_2 se aproxima das superfícies PG, PG@A, e PG@B, formando os seguintes complexos PG/ O_2 -H, PG/ O_2 -V, PG@A/ O_2 -H, PG@A/ O_2 -V, PG@B/ O_2 -H, e PG@B/ O_2 -V. Na figura 4.2, δ_0 representa a distância entre os centróides da molécula e a monocamada de PG. Variando δ_0 , o O_2 deslocou-se para o plano PG e obtivemos curvas de energia de adsorção (E_{ads}) usando a expressão: $E_{ads} = E_{(PG+O_2)} - E_{PG} - E_{O_2}$, onde E_{PG} , E_{O_2} , e $E_{(PG+O_2)}$ são as energias totais para PG isolado, O_2 isolado, e O_2 adsorvido na superfície de PG, respectivamente. Para uma descrição mais detalhada do mecanismo de adsorção de PG/ O_2 , o caso da energia de adsorção mais elevada é investigado mais aprofundadamente através das suas propriedades eletrônicas. Este caso foi identificado através das curvas de energia de adsorção. Estas curvas foram ajustadas utilizando a equação de Lennard-Jones Melhorada (ILJ) [1].

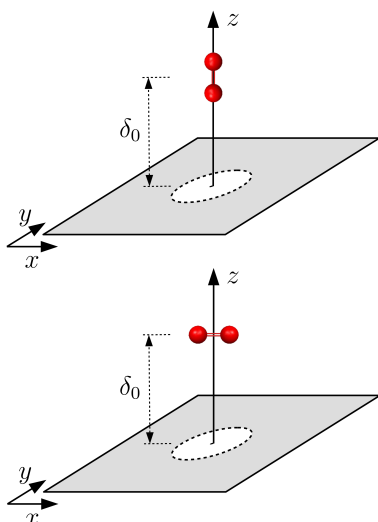


Figura 4.2 – Representação esquemática da abordagem computacional (configurações iniciais do sistema) utilizada aqui para obter as curvas de energia de adsorção para a interação de O_2 com todas as monocamadas de PG apresentadas na Figura 4.1. A molécula O_2 está inicialmente posicionada 7 Å acima do plano PG.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Começamos as nossas discussões apresentando as curvas de energia de adsorção que foram obtidas utilizando o protocolo discutido acima. A figura 4.3 mostra estas curvas e o seu ajuste ILJ relacionado [1]. Nesta figura, pode-se notar que a interação entre a energia de adsorção e a distância entre O_2 e PG produz as típicas curvas de energia potencial. O PG/ O_2 -H, PG/ O_2 -V, PG@B/ O_2 -H, e PG@B/ O_2 -V mostraram um mecanismo de adsorção física, uma vez que as suas curvas não apresentam um potencial claramente definido. Nestes sistemas, as propriedades eletrônicas do adsorvente são ligeiramente alteradas na presença de um adsorbato (como discutido mais tarde). As energias de adsorção obtidas (parâmetro ϵ na referência [1]) e as distâncias de equilíbrio (r_m) são apresentadas na Tabela 4.1. Estes valores para PG/ O_2 -H, PG/ O_2 -V, PG@B/ O_2 -H, e PG@B/ O_2 -V são semelhantes aos obtidos noutros estudos teóricos em que a adsorção de uma molécula de oxigênio sobre membranas primitivas de boro nitrito e grafeno foram consideradas [73, 74]. Um mecanismo de adsorção diferente é obtido para as redes PG dotadas de uma vaga do tipo sp^3 . Na Figura 4.3, pode-se notar que os casos PG@A/ O_2 -H e PG@A/ O_2 -V apresentam maior reatividade (ou energias de adsorção mais elevadas) do que os outros casos. A energia de adsorção para o caso PG@A/ O_2 -H é, pelo menos, duas vezes mais elevada do que todos os outros casos. Particularmente, o processo de adsorção no sistema PG@A/ O_2 -H denota um mecanismo de quimissorção, e as propriedades eletrônicas do PG são afetadas pela sua interação com a molécula O_2 , como será discutido mais tarde. Em contraste com os casos PG e PG@B, as curvas PG@A/ O_2 -H e PG@A/ O_2 -V apresentam um poço potencial. A orientação vertical da molécula O_2 , relativamente ao plano PG, leva os dois átomos de oxigênio a interagir quase

da mesma forma com a folha PG@A. Esta tendência não é observada no caso PG@A/O₂-V, em que apenas um dos átomos de oxigênio está posicionado próximo da superfície do PG@A. Além disso, na monocamada PG@A, os átomos dentro da região defeituosa estão mais próximos uns dos outros do que na PG@B. Esta característica deve-se a uma tendência dos átomos de carbono em formar novas ligações nas imediações do espaço vazio, o que reduz a área da região defeituosa e aumenta o potencial eletrostático.

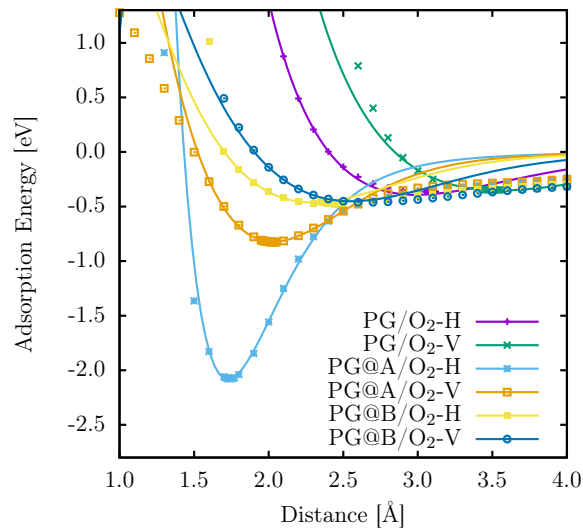


Figura 4.3 – Curvas energéticas de adsorção para todos os complexos PG/O₂ estudados aqui. As curvas foram ajustadas usando a equação ILJ [1]. As configurações iniciais são ilustradas na Figura 4.2.

System	ϵ [eV]	r_m [Å]
PG/O ₂ -H	0.39	2.99
PG/O ₂ -V	0.35	3.55
PG@A/O ₂ -H	2.08	1.72
PG@A/O ₂ -V	0.82	2.03
PG@B/O ₂ -H	0.46	2.29
PG@B/O ₂ -V	-0.53	2.55

Tabela 4.1 – Energias de adsorção calculadas ϵ e distâncias de equilíbrio r_m do ajuste da curva apresentada na Figura 4.3, que foi realizada através da equação ILJ [1].

Para obter uma descrição detalhada das energias de adsorção dos complexos O₂/PG aqui estudados, mostramos na Figura 4.4 os mapas de energia de adsorção para as configurações de energia mínima nos casos PG@A/O₂-V (Figura 4.4(a)) e PG@A/O₂-H 4.4(b)). Estes mapas foram obtidos variando a posição da molécula O₂ (com um passo de 0,5 Å) nas direções x e y da superfície PG. As principais conclusões obtidas estão na profundidade do poço das interações O₂/PG pois ainda são as mesmas mostradas nas curvas de energia potencial (ver

Figura 4.3). As energias de interação O₂/PG nas regiões sem defeito são consideravelmente mais baixas do que as que se encontram no interior à superfície do defeito.

Agora, analisamos o tempo de recuperação (τ) [75] — que corresponde ao tempo transitório em que a adsorção da molécula tem efeito — para os sistemas com melhores desempenhos de adsorção (PG@A/O₂-H e PG@A/O₂-V). O tempo de recuperação é calculado como $\tau = 1/\nu \exp(-E_{ads}/k_B T)$, onde ν é a frequência de oscilação da molécula (10^{12} s^{-1} [76]), k_B é a constante de Boltzmann, e T a temperatura (298 K). Na figura ??, os valores de tempo de recuperação para PG@A/O₂-H e PG@A/O₂-V de energia de adsorção são apresentados na paleta de cores. Desta forma, pode-se notar que o tempo de recuperação varia de 0,5 ps até 2,5 ps. Para a menor energia de absorção (caso PG@A/O₂-H) $\tau = 2,31$ ps enquanto que para a PG@A/O₂-V, o maior tempo de recuperação é de cerca de 1,5 ps. Vale a pena sublinhar que os tempos transitórios obtidos para a adsorção de O₂ na rede PG@A são suficientemente grandes para perceber a interação entre eles, o que altera as propriedades eletrônicas do PG (como discutido abaixo), antes da dispersão da molécula.

As estruturas de banda eletrônica para os sistemas aqui investigados são apresentadas na Figura 4.6. O painel mais à esquerda ilustra que o PG não defeituoso apresenta um *bandgap* quase direto de cerca de 2,35 eV, o que está em bom acordo com os valores reportados nas referências [41, 30, 34]. Como era de esperar, a inclusão de um defeito com a retirada de um único átomo leva ao aparecimento de níveis de energia dentro do intervalo de tempo. Assinaturas semelhantes de estrutura de banda para os casos PG@A e PG@B foram relatadas em outros estudos baseados na DFT [41]. Após a adsorção, as bandas de valência e de condução do PG não defeituoso sofrem uma mudança de energia (cerca de -1,1 eV) para os casos PG/O₂-H e PG/O₂-V, preservando o valor inicial do *bandgap* do PG, e um nível de plano *midgap* (o nível de energia O₂) aparece próximo do nível Fermi. Estas pequenas alterações na configuração do *bandgap* para os sistemas não defeituosos PG/O₂-H e PG/O₂-V, e os seus baixos valores de energia de absorção relacionados, denotam que este tipo de monocamada de PG não é uma nanoestrutura útil quando se trata de aplicações de detecção de gás. Esta tendência também foi relatada para o caso do grafeno [73, 74]. Os quatro painéis mais à direita (PG@A/O₂-H, PG@A/O₂-V, PG@B/O₂-H, PG@B/O₂-V) mostram que a estrutura de banda eletrônica das monocamadas de PG defeituosas na adsorção de O₂ são substancialmente afetadas. Como discutido acima, estes casos têm apresentado maiores energias de adsorção. As suas configurações de *bandgap* mostram a seguinte tendência comum: na adsorção, o valor de *bandgap* é ligeiramente diminuído e formam-se alguns níveis de planos *midgap*. As estruturas de banda PG@B/O₂ são insensíveis à orientação O₂ em relação ao plano PG, enquanto as PG@A/O₂ mostram alterações na sua configuração (ou seja, a malha PG@A apresenta um grau de seletividade).

Finalmente, analisamos o potencial eletrostático sobre a estrutura, bem como as configurações de Orbital Molecular Ocupado Mais Alto (HOMO) e Orbital Molecular Desocupado

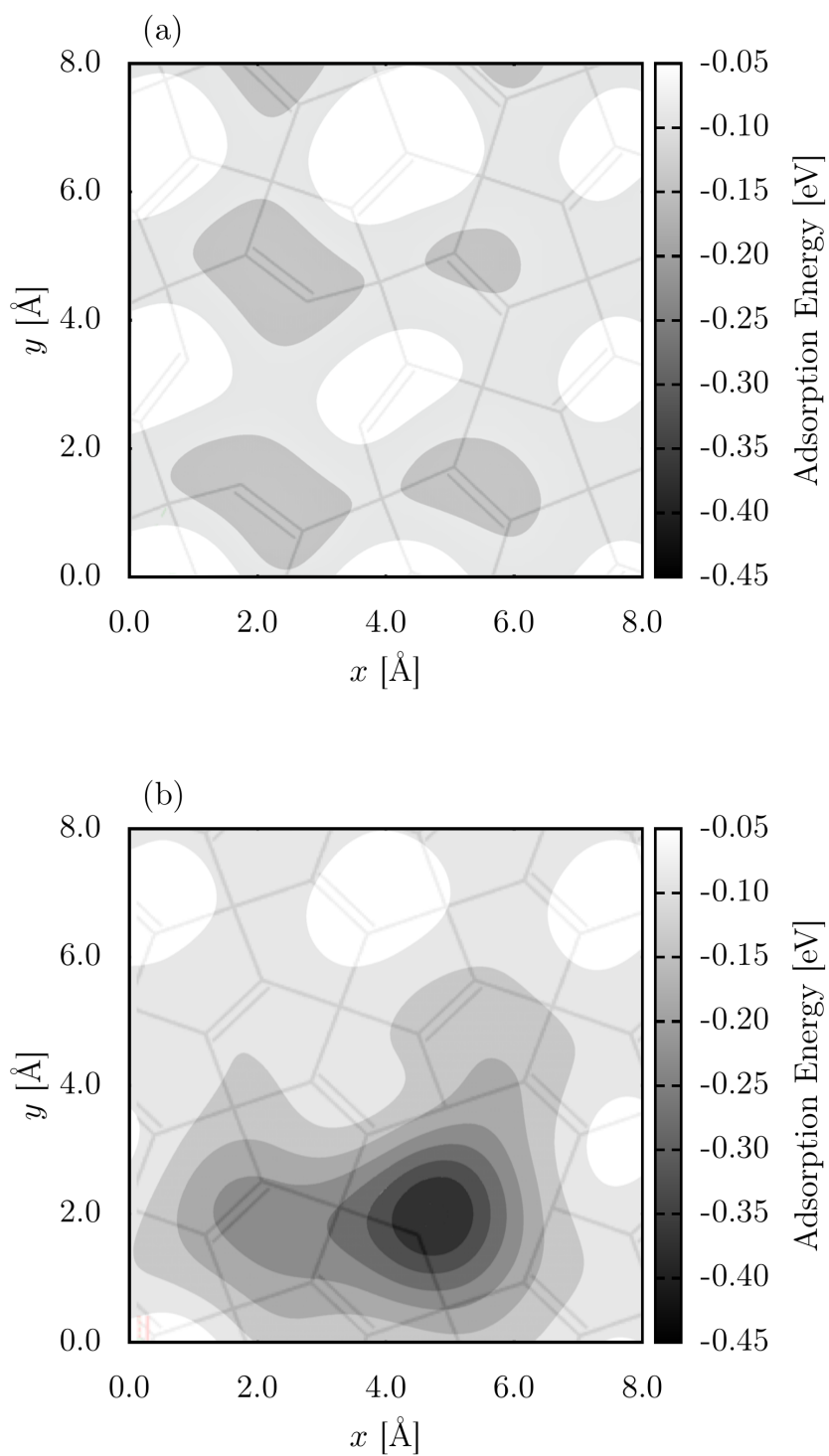


Figura 4.4 – Mapas de energia de adsorção para as configurações energéticas mínimas nos casos (a) PG@A/O₂-H e (b) PG@A/O₂-V.

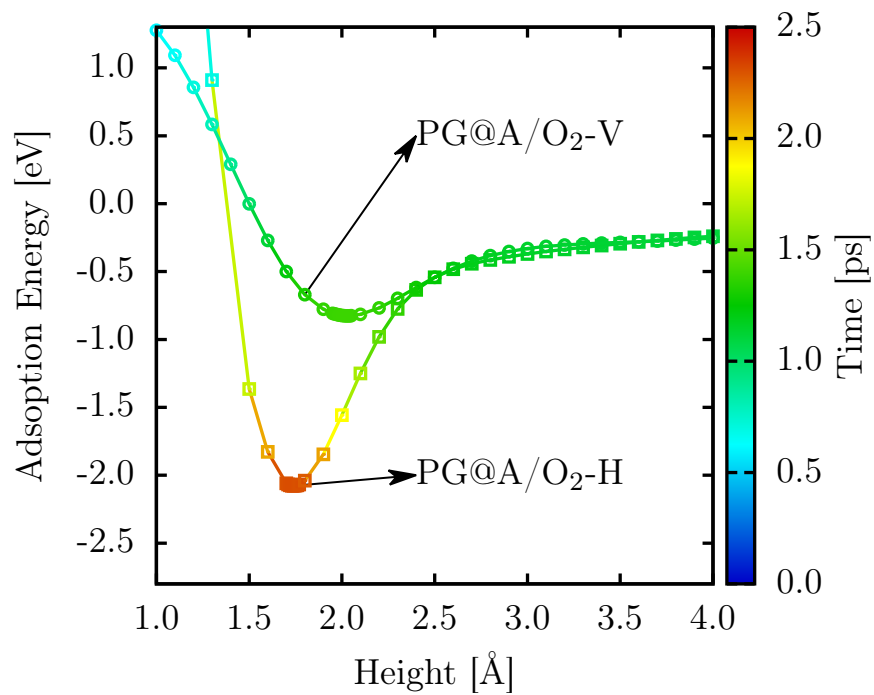


Figura 4.5 – Valores de tempo de recuperação para as curvas de energia de adsorção PG@A/O₂-H e PG@A/O₂-V. Os valores de tempo de recuperação são apresentados na paleta de cores.

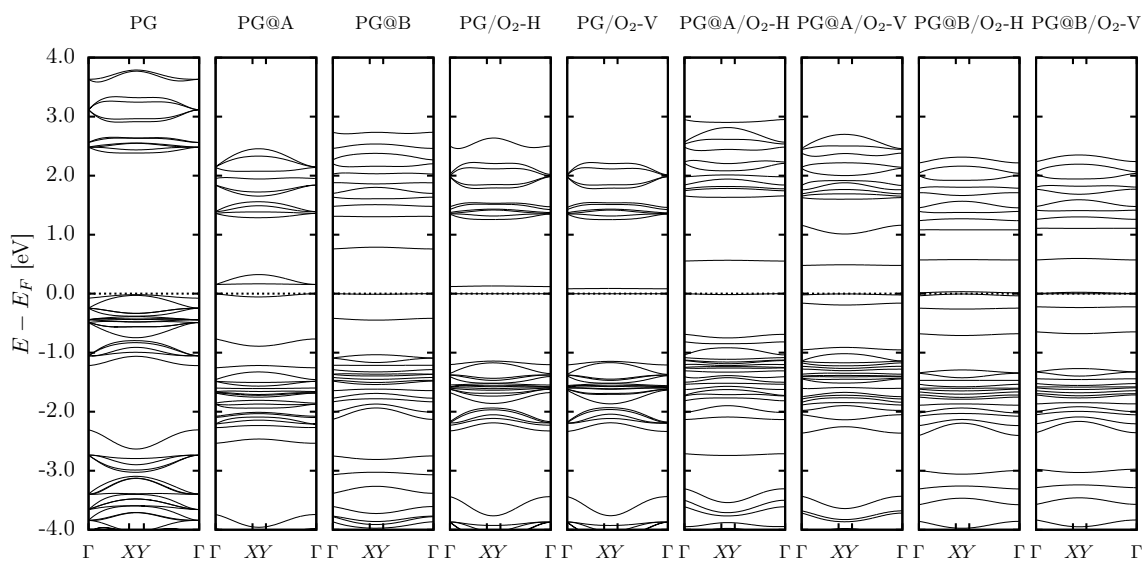


Figura 4.6 – Estruturas de bandas eletrônicas para os sistemas investigados.

Mais Baixo (LUMO) apenas para um melhor desempenho de adsorção (PG@A/O₂). Os painéis superior e inferior da figura 4.7 ilustram, respectivamente, as orbitais HOMO e LUMO e o potencial eletrostático. O PG@A/O₂-H mostra a melhor reatividade entre todos os sistemas, uma vez que a molécula O₂ tem um grau considerável de eletronegatividade enquanto que a rede PG@A apresenta um excesso de elétrons não ligados nas proximidades do defeito (retirada de um único átomo com simetria sp^3). Esta característica é ilustrada pelos resultados nos potenciais eletrostáticos, como mostram os painéis inferiores da figura 4.7. O HOMO (manchas verdes) e o LUMO (manchas cor-de-rosa) mudaram a sua localização na adsorção de O₂, como se pode ver nos painéis superiores da Figura 4.7. Notavelmente, no PG@A/O₂-H, parte do orbital O₂ HOMO/LUMO é deslocalizada na superfície do PG. Neste padrão de deslocalização, ocorre uma sobreposição entre os orbitais O₂ e PG@A, o que aumenta consideravelmente a interação entre os orbitais. Esta sobreposição de orbitais é a principal responsável pela promoção dos maiores valores de energia de adsorção e, conseqüentemente, do maior tempo de recuperação e alterações na estrutura da banda eletrônica discutida acima (Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente). Vale a pena salientar que nos casos PG@B (retirada de um único átomo com simetria sp^2) as reconstruções de ligações (ver Figura 4.1) diminuem substancialmente o número de elétrons não-vinculados nas proximidades do defeito. Devido a esta razão, os casos PG@B apresentaram menores energias de adsorção quando comparados com os casos PG@A.

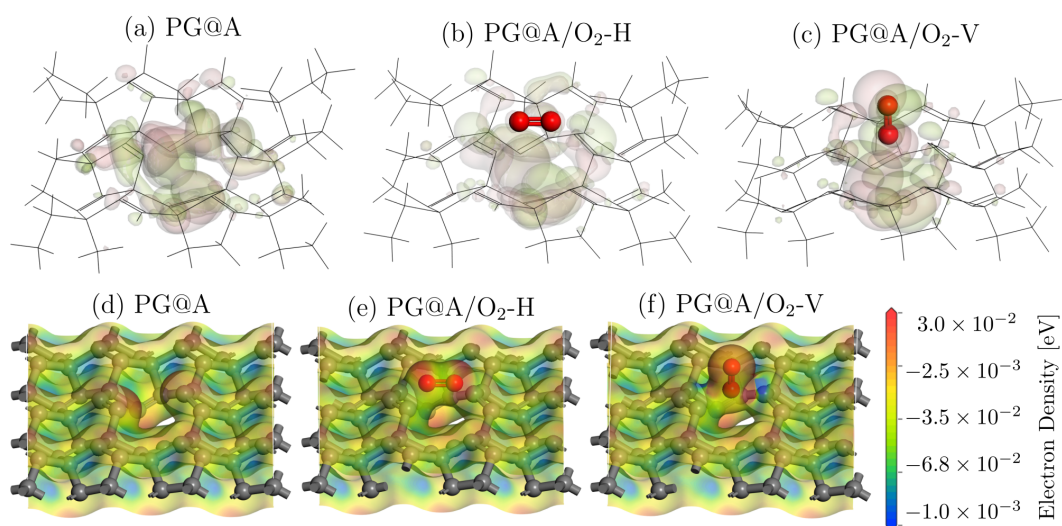


Figura 4.7 – (painéis superiores) Potencial eletrostático sobre a estrutura e (painéis inferiores) as configurações de Orbital Molecular Ocupado Mais Alto (HOMO) e Orbital Molecular Desocupado Mais Baixo (LUMO) para o caso de maior energia de adsorção (PG@A/O₂). No esquema de cores dos painéis superiores, os orbitais HOMO e LUMO são representados pelas zonas verde e cor-de-rosa, respectivamente.

5 CONCLUSÕES

Realizamos um estudo abrangente sobre o mecanismo de adsorção de dióxido de carbono e amônia em BNNTs dopados com metais de transição. Observamos que a dopagem substitutiva aumenta quando o metal substitui o nitrogênio na superfície adsorvente. Foi demonstrado que o níquel foi o dopante que aumentou a energia de adsorção de CO_2 ou NH_3 no máximo. O presente estudo mostra que a viabilidade de conceber dispositivos de armazenamento de energia e de detecção de gás baseados em BNNT exige esquemas específicos de dopagem, tanto no que diz respeito à natureza do local a ser extraído do sistema, como ao que deve ser incluído.

Para uma descrição mais detalhada do mecanismo de adsorção PG/O_2 , o caso da energia de adsorção mais elevada é investigado mais aprofundadamente através das suas propriedades eletrônicas. Este caso foi identificado através das curvas de energia de adsorção e dos mapas. As curvas foram ajustadas utilizando a equação de Lennard-Jones Melhorada (ILJ) [1].

Os nossos resultados revelaram que a relação entre a energia de adsorção e a distância entre O_2 e PG produz curvas de energia potencial típicas. O $\text{PG/O}_2\text{-H}$, $\text{PG/O}_2\text{-V}$, $\text{PG@B/O}_2\text{-H}$, e $\text{PG@B/O}_2\text{-V}$ mostraram um mecanismo de adsorção física. Por outro lado, os casos $\text{PG@A/O}_2\text{-H}$ e $\text{PG@A/O}_2\text{-V}$ apresentam uma maior reatividade. A energia de adsorção para o caso $\text{PG@A/O}_2\text{-H}$ é, pelo menos, duas vezes superior a todos os outros casos. Particularmente, o processo de adsorção no sistema $\text{PG@A/O}_2\text{-H}$ representa um mecanismo de quimissorção.

Os valores de tempo de recuperação das curvas de energia de adsorção $\text{PG@A/O}_2\text{-H}$ e $\text{PG@A/O}_2\text{-V}$ variaram de 0,5 ps até 2,5 ps. Para a menor energia de absorção (caso $\text{PG@A/O}_2\text{-H}$) $\tau = 2,31$ ps enquanto que para a $\text{PG@A/O}_2\text{-V}$, o maior tempo de recuperação é de cerca de 1,5 ps. Estes tempos transitórios foram suficientemente grandes para perceber a interação entre O_2 e PG@A e permitiram mudanças nas propriedades eletrônicas das monocamadas de PG@A . A estrutura de banda eletrônica das monocamadas PG defeituosas sobre a adsorção de O_2 é substancialmente afetada. As suas configurações de bandgap mostram a seguinte tendência comum: na adsorção, o valor de *bandgap* é ligeiramente diminuído e formam-se alguns níveis planos de *midgap*. As estruturas de banda PG@B/O_2 são insensíveis à orientação de O_2 em relação ao plano PG enquanto as PG@A/O_2 mostram alterações na sua configuração, apresentando um grau de seletividade.

No orbital $\text{PG@A/O}_2\text{-H}$, parte do orbital O_2 HOMO/LUMO é deslocalizado na superfí-

cie do PG e observa-se sobreposição entre os orbitais O_2 e PG@A, o que aumenta consideravelmente a interação entre eles. Esta tendência de sobreposição é a principal responsável pela promoção dos maiores valores de energia de adsorção e, conseqüentemente, do maior tempo de recuperação e alterações na estrutura da banda eletrônica para o caso PG@A/ O_2 -H.

Consideramos como uma limitação da nossa abordagem o baixo número de orientações de O_2 relativas à superfície do PG. Com certeza, um número maior destas orientações pode descrever melhor as superfícies de energia de adsorção para os complexos O_2 /PG. Restringimos as nossas simulações aos casos apresentados acima para reduzir o seu custo computacional, que pode aumentar substancialmente quando são permitidos mais graus de liberdade para a orientação da molécula. A atmosfera de O_2 força a rápida degradação (oxidação) da nanoestrutura, o que torna difícil a análise e a comparação da estrutura eletrônica do PG antes e depois da adsorção de O_2 . Além disso, um aumento no número de moléculas de O_2 leva também a um aumento no custo computacional para concluir as simulações. A nanoestrutura tem condições de contorno periódicas. Desta forma, as dimensões da nanoestrutura não constituem um problema. Alguns estudos teóricos na literatura mostraram que a presença de locais de dopagem substitutivos pode aumentar as propriedades de detecção das nanoestruturas baseadas em carbono [40, 41]. As formas das membranas alotrópicas de grafeno estão relacionadas com a hibridização dos átomos de carbono tipo sp^2 ou sp^3 . Os nossos resultados sugerem que a hibridização é uma questão importante que deve ser considerada na concepção de sensores nanoestruturados à base de carbono.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 PIRANI, F. et al. Beyond the Lennard-Jones model: a simple and accurate potential function probed by high resolution scattering data useful for molecular dynamics simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 5489–5503, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B808524B>>.
- 2 KONG, J. et al. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 287, n. 5453, p. 622–625, 2000.
- 3 SCHEDIN, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 9, p. 652, 2007.
- 4 COLLINS, P. G. et al. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 287, n. 5459, p. 1801–1804, 2000.
- 5 GUDIJKSEN, M. S. et al. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 415, n. 6872, p. 617, 2002.
- 6 LI, J. et al. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection. *Nano letters*, ACS Publications, v. 3, n. 7, p. 929–933, 2003.
- 7 WANG, R.; ZHU, R.; ZHANG, D. Adsorption of formaldehyde molecule on the pristine and silicon-doped boron nitride nanotubes. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 467, n. 1-3, p. 131–135, 2008.
- 8 HAN, W.-Q.; ZETTL, A. Functionalized boron nitride nanotubes with a stannic oxide coating: a novel chemical route to full coverage. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 125, n. 8, p. 2062–2063, 2003.
- 9 KALAY, S. et al. Synthesis of boron nitride nanotubes and their applications. *Beilstein journal of nanotechnology*, Beilstein-Institut, v. 6, n. 1, p. 84–102, 2015.
- 10 CIOFANI, G. Potential applications of boron nitride nanotubes as drug delivery systems. *Expert opinion on drug delivery*, Taylor & Francis, v. 7, n. 8, p. 889–893, 2010.
- 11 SALVETTI, A. et al. In vivo biocompatibility of boron nitride nanotubes: effects on stem cell biology and tissue regeneration in planarians. *Nanomedicine*, Future Medicine, v. 10, n. 12, p. 1911–1922, 2015.
- 12 XUE, Y. et al. Aluminum matrix composites reinforced with multi-walled boron nitride nanotubes fabricated by a high-pressure torsion technique. *Materials & Design*, Elsevier, v. 88, p. 451–460, 2015.
- 13 CIOFANI, G. et al. Enhancement of neurite outgrowth in neuronal-like cells following boron nitride nanotube-mediated stimulation. *ACS nano*, ACS Publications, v. 4, n. 10, p. 6267–6277, 2010.
- 14 SONG, X.; HU, J.; ZENG, H. Two-dimensional semiconductors: recent progress and future perspectives. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 17, p. 2952–2969, 2013.

- 15 PEYGHAN, A. A. et al. A first-principles study of the adsorption behavior of co on al-and ga-doped single-walled bn nanotubes. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 270, p. 25–32, 2013.
- 16 CHOPRA, N. G. et al. Boron nitride nanotubes. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 269, n. 5226, p. 966–967, 1995.
- 17 FROUDAKIS, G. E. Hydrogen storage in nanotubes & nanostructures. *Materials today*, Elsevier, v. 14, n. 7-8, p. 324–328, 2011.
- 18 HASHIM, D. P. et al. Covalently bonded three-dimensional carbon nanotube solids via boron induced nanojunctions. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 2, p. 363, 2012.
- 19 ZHANG, F. et al. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, v. 41, n. 33, p. 14535–14552, 2016.
- 20 PRADHAN, B. K. et al. Experimental probes of the molecular hydrogen–carbon nanotube interaction. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 323, n. 1-4, p. 115–121, 2002.
- 21 TANAKA, H. et al. Methane adsorption on single-walled carbon nanotube: a density functional theory model. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 352, n. 5-6, p. 334–341, 2002.
- 22 DELAVAR, M. et al. Comparative experimental study of methane adsorption on multi-walled carbon nanotubes and granular activated carbons. *Journal of Experimental Nanoscience*, Taylor & Francis, v. 9, n. 3, p. 310–328, 2014.
- 23 GUAN, J. et al. ph-switchable water-soluble boron nitride nanotubes. *ChemistrySelect*, v. 3, n. 32, p. 9308–9312, 2018. Disponível em: <<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/slct.201801544>>.
- 24 ESRAFILI, M. D.; BEHZADI, H. A dft study on carbon-doping at different sites of (8, 0) boron nitride nanotube. *Structural Chemistry*, Springer, v. 24, n. 2, p. 573–581, 2013.
- 25 DENG, Z.-Y.; ZHANG, J.-M.; XU, K.-W. First-principles study of so2 molecule adsorption on the pristine and mn-doped boron nitride nanotubes. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 347, p. 485–490, 2015.
- 26 CHEN, X. et al. Quantitative characterization of structural and mechanical properties of boron nitride nanotubes in high temperature environments. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 11388, 2017.
- 27 CHEN, X. et al. Ab initio study of the adsorption of small molecules on stanene. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 26, p. 13987–13994, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04481>>.
- 28 AGRAWAL, A. V. et al. Enhanced adsorption sites in monolayer mos2 pyramid structures for highly sensitive and fast hydrogen sensor. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 15, p. 9268–9277, 2020. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319920302676>>.

- 29 ZHAO, C.; GAO, W.; JIANG, Q. Co adsorption on metal doped 2d inse: Mechanism and application. *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 29, n. 3, p. 305–309, 2019. ISSN 1002-0071. Special Issue of Computational Materials. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002007119301698>>.
- 30 SHUNHONG, Z. et al. Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Radio electronics. Nanosystems. Information Technology.*, v. 7, n. 2, 2015.
- 31 EWELS, C. P. et al. Predicting experimentally stable allotropes: Instability of penta-graphene. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Academy of Sciences, v. 112, n. 51, p. 15609–15612, 2015. ISSN 0027-8424. Disponível em: <<https://www.pnas.org/content/112/51/15609>>.
- 32 STUVE, E.; MADIX, R. Use of the σ parameter for characterization of rehybridization upon adsorption on metal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 89, n. 15, p. 3183–3185, 1985.
- 33 COFFMAN, F. et al. Near-edge x-ray absorption of carbon materials for determining bond hybridization in mixed sp_2/sp_3 bonded materials. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 69, n. 4, p. 568–570, 1996.
- 34 QIN, H. et al. First-principles investigation of adsorption behaviors of small molecules on penta-graphene. *Nanoscale research letters*, SpringerOpen, v. 13, n. 1, p. 1–7, 2018.
- 35 CHEN, D. et al. Different doping of penta-graphene as adsorbent and gas sensing material for scavenging and detecting sf_6 decomposed species. *Sustainable Materials and Technologies*, Elsevier, v. 21, p. e00100, 2019.
- 36 CHENG, M.-Q. et al. Penta-graphene as a potential gas sensor for no_x detection. *Nanoscale Research Letters*, Springer, v. 14, n. 1, p. 306, 2019.
- 37 LI, L. et al. The effect of oxidation on the electronic properties of penta-graphene: first-principles calculation. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 15, p. 8253–8261, 2019.
- 38 MANJANATH, A.; HSU, C.-P.; KAWAZOE, Y. Tuning the electronic and magnetic properties of pentagraphene through the c_1 vacancy. *2D Materials*, 2020. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/10.1088/2053-1583/aba565>>.
- 39 MI, T. Y.; TRIET, D. M.; TIEN, N. T. Adsorption of gas molecules on penta-graphene nanoribbon and its implication for nanoscale gas sensor. *Physics Open*, v. 2, p. 100014, 2020. ISSN 2666-0326. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666032620300016>>.
- 40 Feng, C. et al. A first-principle study of the adsorption behavior of no gas molecules on pristine and al-doped penta-graphene. In: *2017 18th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*. [S.l.: s.n.], 2017. p. 1138–1142.
- 41 ENRIQUEZ, J. I. G.; VILLAGRACIA, A. R. C. Hydrogen adsorption on pristine, defected, and 3d-block transition metal-doped penta-graphene. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 28, p. 12157 – 12166, 2016. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915314956>>.

- 42 LI, L. et al. Sub-10 nm rutile titanium dioxide nanoparticles for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 1, p. 1–10, 2015.
- 43 JEEVANANDAM, J. et al. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein journal of nanotechnology*, Beilstein-Institut, v. 9, n. 1, p. 1050–1074, 2018.
- 44 MUDUNKOTUWA, I. A.; GRASSIAN, V. H. The devil is in the details (or the surface): impact of surface structure and surface energetics on understanding the behavior of nanomaterials in the environment. *Journal of Environmental Monitoring*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 5, p. 1135–1144, 2011.
- 45 VIANNA, J. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. Livraria da Física, 2004. ISBN 9788588325166. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=vl6MAAAACAAJ>>.
- 46 MLA style: Walter Kohn – Biographical. NobelPrize.org. Nobel Prize Outreach AB 2021. Mon. 12 Jul 2021. <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/kohn/biographical/>>.
- 47 PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 116, p. 287–294, Oct 1959. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.116.287>>.
- 48 GRIFFITHS, D. *Introduction of Quantum Mechanics*. [S.l.]: Prentice Hall, Inc., 1995.
- 49 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>.
- 50 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965.
- 51 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 45, p. 566–569, Aug 1980. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>>.
- 52 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 23, p. 5048–5079, May 1981. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>>.
- 53 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>.
- 54 DIRAC, P. A. M. Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, v. 26, n. 3, p. 376–385, 1930.

- 55 KOHN, W. Nobel lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 71, p. 1253–1266, Oct 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.71.1253>>.
- 56 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996.
- 57 PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, v. 33, p. 8822–8824, 1986.
- 58 JONES, J. E.; CHAPMAN, S. On the determination of molecular fields. —ii. from the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, v. 106, n. 738, p. 463–477, 1924. Disponível em: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1924.0082>>.
- 59 LENNARD-JONES, J. E. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, IOP Publishing, v. 43, n. 5, p. 461–482, sep 1931. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0959-5309/43/5/301>>.
- 60 JOACHAIN, C. *Quantum Collision Theory*. North-Holland, 1975. ISBN 9780720402940. Disponível em: <<https://books.google.pt/books?id=Zs3vAAAAMAAJ>>.
- 61 SCHWERDTFEGGER, P. The pseudopotential approximation in electronic structure theory. *ChemPhysChem*, v. 12, n. 17, p. 3143–3155, 2011. Disponível em: <<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cphc.201100387>>.
- 62 DELLEY, B. Hardness conserving semilocal pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 66, p. 155125, Oct 2002. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.155125>>.
- 63 DELLEY, B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, v. 92, n. 1, p. 508–517, 1990. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.458452>>.
- 64 DELLEY, B. From molecules to solids with the dmol₃ approach. *The Journal of Chemical Physics*, v. 113, n. 18, p. 7756–7764, 2000. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1316015>>.
- 65 ANDZELM, J.; KÖLMEL, C.; KLAMT, A. Incorporation of solvent effects into density functional calculations of molecular energies and geometries. *The Journal of Chemical Physics*, v. 103, n. 21, p. 9312–9320, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.469990>>.
- 66 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 13, p. 5188–5192, Jun 1976. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>>.
- 67 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, APS, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992.
- 68 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

- 69 LIMA, K. A. L. et al. Adsorption of carbon dioxide and ammonia in transition metal-doped boron nitride nanotubes. *Journal of Molecular Modeling*, v. 25, 2019. ISSN 0948-5023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00894-019-4235-9>>.
- 70 PAURA, E. N. C. et al. Vibrational and electronic structure analysis of a carbon dioxide interaction with functionalized single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 117, n. 13, p. 2854–2861, 2013. PMID: 23425025. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp312622s>>.
- 71 PAURA, E. N. C. et al. Carbon dioxide adsorption on doped boron nitride nanotubes. *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, v. 4, p. 28249–28258, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4RA00432A>>.
- 72 LIMA, I. T. et al. A theoretical study of adsorbed non-metallic atoms on magnesium chloride monolayers. *New J. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 43, p. 7778–7783, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C9NJ01762C>>.
- 73 YAN, H. J. et al. First-principles study of the oxygen adsorption and dissociation on graphene and nitrogen doped graphene for li-air batteries. *Journal of Applied Physics*, v. 112, n. 10, p. 104316, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4766919>>.
- 74 SUN, Q. et al. In-plane graphene/boron-nitride heterostructures as an efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 14084–14091, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6NR03288E>>.
- 75 TIMSORN, K.; WONGCHOOSUK, C. Adsorption of NO₂, HCN, HCHO and CO on pristine and amine functionalized boron nitride nanotubes by self-consistent charge density functional tight-binding method. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 7, n. 5, p. 055005, may 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/2053-1591/7/5/055005>>.
- 76 PENG, S. et al. Ab initio study of cnt no₂ gas sensor. *Chemical Physics Letters*, v. 387, n. 4, p. 271 – 276, 2004. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261404002398>>.

Apêndice

A CURVAS ENERGÉTICAS E MAPAS-SCRIPT

CONSTRUÇÃO DE MAPAS DE ADSORÇÃO E CURVAS DE ENERGIA

MATERIALS STUDIO UTILIZANDO O MÓDULO DMOL3

GRUPO DE MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS (GMSNM) -
PPGFIS/UNB E PPGCIMA/FUP

VERSÃO 1.0 - 27 DE JULHO DE 2020

ALUNO. KLEUTON ANTUNES

PROF. LUIZ RIBEIRO

```

#!perl

#

#CONSTRUCAO DE CURVAS DE ADSORCAO COM O MATERIALS STUDIO UTILIZANDO O
MODULO FORCITE e DMOL3

#GRUPO DE MODELAGEM E SIMULACAO DE NOVOS MATERIAIS (GMSNM) - PPGFIS/UNB E
PPGCIMA/FUP

#VERSAO 1.0 - 27 DE JULHO DE 2020

#PROF. LUIZ RIBEIRO

use strict;

use Getopt::Long;

use MaterialsScript qw(:all);

my $ntranslacoes    = 10;

my $passo           = 0.01;

my $energia_opt_molecula = 0.0;#EM eV (converter de hartree para eV)
my $energia_opt_nanotubo = 0.0;#EM eV (converter de hartree para eV)

my $molecula        = $Documents{"CO2_2.xsd"};
my $nanotubo        = $Documents{"pentagraphene (3).xsd"};
my $molecula_inicial = Documents->New("CO2_2.xsd");
my $nanotubo_inicial = Documents->New("pentagraphene (3).xsd");
my $tabela          = Documents->New("tabela.std");
my $log             = "complexo";
my $extensao_log    = ".xsd";

$molecula_inicial -> CopyFrom($molecula);
$nanotubo_inicial -> CopyFrom($nanotubo);
$tabela          -> InsertColumn(0,"Position");
$tabela          -> InsertColumn(1,"Binding Energy");

my $DMol3Settings = Settings(
    Quality    => "Fine",

```

```

TheoryLevel    => "GGA",
#para LDA
#LocalFunction => "PWC91",
NonLocalFunctional => "PBE",
Basis          => "DNP",
BasisFile      => "4.4",
CoreTreatment  => "DFT Semi-core Pseudopots",
SpinUnrestricted => "Yes",
UseSmearing    => "Yes",
Smearing       => "0.02",
#CalculateBSSE => "Yes",
SCFConvergence => "1e-5",
MaximumSCFCycles => "500",
MaxMemory      => 2048
);

my $centroide1 = $molecula->CreateCentroid($molecula->Atoms);
my $centroide2 = $nanotubo->CreateCentroid($nanotubo->Atoms);
my $translacao = $centroide1->CentroidXYZ->Y;
my $passo_translacao = 0;
my $contadorl = 0;

for (my $i=0; $i <= $ntranslacoes; $i++) {
my $caso      = "_t_".$translacao;
my $complexo  = Documents->New($log.$caso.$extensao_log);
  $complexo   -> CopyFrom($molecula);
  $complexo   -> CopyFrom($nanotubo);
my $resultado = Modules->DMol3->Energy->Run($complexo,$DMol3Settings);
#my $binding_energy = -(($resultado->bindingEnergy)/23.06035-$energia_opt_nanotubo-$energia_opt_molecula);
  # $tabela     -> Cell($contadorl,0) = $translacao;

```



```

# $tabela      -> Cell($contadorl,1) = $binding_energy;
$contadorl    = $contadorl+1;
$molecula     -> ClearContent;
$nanotubo     -> ClearContent;
$molecula     -> CopyFrom($molecula_inicial);
$nanotubo     -> CopyFrom($nanotubo_inicial);
$centroide1   = $molecula->CreateCentroid($molecula->Atoms);
$centroide2   = $nanotubo->CreateCentroid($nanotubo->Atoms);
$passo_translacao = $passo_translacao+$passo;
$molecula     -> Translate(Point(X => 0, Y => -$passo_translacao, Z => 0),$centroide1->CentroidXYZ);
$translacao   = $centroide1->CentroidXYZ->Y;
}

```

```
#!perl
```

```
#
```

```
#CONSTRUCAO DE MAPAS DE ADSORCAO COM O MATERIALS STUDIO UTILIZANDO O MODULO FORCITE e DMOL3
```

```
#GRUPO DE MODELAGEM E SIMULACAO DE NOVOS MATERIAIS (GMSNM) - PPGFIS/UNB E PPGCIMA/FUP
```

```
#VERSAO 1.0 - 27 DE JULHO DE 2020
```

```
#PROF. LUIZ RIBEIRO
```

```
#
```

```
use strict;
```

```
use Getopt::Long;
```

```
use MaterialsScript qw(:all);
```

```
my $ntranslacoesx = x;          # NUMERO DE TRANSLACOES NA DIRECAO X DO ADSORVENTE
```

```
my $ntranslacoesy = y;          # NUMERO DE TRANSLACOES NA DIRECAO Y DO ADSORVENTE
```

```

my $passo_x      = numerodepassos;          # VALOR DA TRANSLACAO NA
DIRECAO X DO ADSORVENTE

my $passo_y      = numerodepassos;          # VALOR DA TRANSLACAO NA
DIRECAO Y DO ADSORVENTE

my $sep_adsorbato = -7.19310;              # ENERGIA POTENCIAL DO ADSORBATO EM
HA

my $sep_adsorvente = -1774.89825;          # ENERGIA POTENCIAL DO ADSORVENTE
EM HA

my $adsorbato    = $Documents{"O2.xsd"};    # LENDO A ESTRUTURA DO ADSORBATO

my $adsorvente   = $Documents{"defect2.xsd"}; # LENDO A ESTRUTURA DO
ADSORVENTE

my $adsorbato_inicial = Documents->New("O2.xsd"); # GUARDA A ESTRUTURA INICIAL
DO ADSORBATO

my $adsorvente_inicial = Documents->New("defect2.xsd"); # GUARDA A ESTRUTURA
INICIAL DO ADSORVENTE

my $tabela       = Documents->New("tabela.std"); # CRIA A TABELA PARA A SAIDA DE
DADOS

my $log           = "complexo";             # NOME DO AQRUIVO DE SAIDA PARA O
COMPOSTO ADSORBATO/ADSORVENTE

my $extensao_log = ".xsd";                 # EXTENSAO DO ARQUIVO DE SAIDA PARA O
COMPOSTO ADSORBATO/ADSORVENTE

#

#OBTENDO AS ESTRUTURAS INICIAIS ADSORBATO/ADSORVENTE PARA GERAR O ARQUIVO DE
ESTRUTURA DO COMPOSTO

#

$adsorbato_inicial -> CopyFrom($adsorbato);

$adsorvente_inicial -> CopyFrom($adsorvente);

#

#CRIANDO AS ENTRADAS DA TABELA

#

$tabela -> InsertColumn(0,"Posiçao-X");

$tabela -> InsertColumn(1,"Posiçao-Y");

$tabela -> InsertColumn(2,"Energia de Adsorçao");

#

#DEFININDO OS PARAMETROS DO CALCULO COM O FORCITE

```

```

#
my $DMol3Settings = Settings(
# TheoryLevel    => "GGA",
  TheoryLevel    => "LDA",
  LocalFunctional => "PWC",
  Quality        => "Coarse",
# TheoryLevel    => "GGA",
# NonLocalFunctional => "PBE",
  Basis          => "DNP",
  BasisFile      => "4.4",
  CoreTreatment  => "DFT Semi-core Pseudopots",
# SpinUnrestricted => "Yes",
  UseSmearing    => "Yes",
  Smearing       => "0.01",
  SCFConvergence => "1e-5",
  MaximumSCFCycles => "500",
  MaxMemory      => "2048"
);
#
#CRIANDO O CENTROIDE PARA O ADSORBATO E OBTENDO SUAS POSICOES X E Y
#
my $centroide = $adsorbato->CreateCentroid($adsorbato->Atoms);
my $posicaoX = $centroide->CentroidXYZ->X;
my $posicaoY = $centroide->CentroidXYZ->Y;
#
#INCIANDO AS VARIAVEIS DOS LACOS
#
my $translacao01 = 0;
my $translacao02 = 0;
my $contador = 0;

```

```

#my $sep_adsorbato = Modules->DMol3->Energy->Run($adsorbato,$DMol3Settings);
#my $sep_adsorbato = ($sep_adsorbato->BindingEnergy);
#my $sep_adsorvente = Modules->DMol3->Energy->Run($adsorvente,$DMol3Settings);
#my $sep_adsorvente = ($sep_adsorvente->BindingEnergy);

#
#CALCULANDO AS ENERGIAS DE ADSORCAO PARA AS POSICAOS (X,Y) DO ADSORBATO
#
for (my $i=1; $i <= $ntranslacoex; $i++) {
  for (my $j=1; $j <= $ntranslacoey; $j++) {
    my $caso      = "_x_".$posicao_x."_y_".$posicao_y;
    my $complexo  = Documents->New($log,$caso.$extensao_log);
    $complexo    -> CopyFrom($adsorbato);
    $complexo    -> CopyFrom($adsorvente);
    my $resultado = Modules->DMol3->Energy->Run($complexo,$DMol3Settings);
    my $energia_adsorcao = (($resultado->BindingEnergy)/23.06035-
($sep_adsorbato+$sep_adsorvente));
    $tabela      -> Cell($contador,0) = $posicao_x;
    $tabela      -> Cell($contador,1) = $posicao_y;
    $tabela      -> Cell($contador,2) = $energia_adsorcao;
    $adsorbato   -> ClearContent;
    $adsorvente  -> ClearContent;
    $adsorbato   -> CopyFrom($adsorbato_inicial);
    $adsorvente  -> CopyFrom($adsorvente_inicial);
    $translacao02 = $translacao02+$passo_y;

#PARA A ADSORCAO DE UM ATOMO
$adsorbato -> Translate(Point(X => $translacao01, Y => $translacao02, Z => 0.0));
$centroide = $adsorbato->CreateCentroid($adsorbato->Atoms);
$posicao_x = $centroide->CentroidXYZ->X;
$posicao_y = $centroide->CentroidXYZ->Y;

```

#PARA A ADSORCAO DE UMA MOLECULA

```
$contador = $contador+1;  
}  
$adsorbato -> ClearContent;  
$adsorvente -> ClearContent;  
$adsorbato -> CopyFrom($adsorbato_inicial);  
$adsorvente -> CopyFrom($adsorvente_inicial);  
$translacao01 = $translacao01+$passo_x;  
$translacao02 = 0;
```

#PARA A ADSORCAO DE UM ATOMO

```
$adsorbato -> Translate(Point(X => $translacao01, Y => 0.0, Z => 0.0));
```

```
}  
$adsorbato -> ClearContent;  
$adsorbato -> CopyFrom($adsorbato_inicial);
```

Adsorption of Carbon Dioxide and Ammonia in Transition Metal Doped Boron Nitride
Nanotubes

Kleuton Antunes Lopes Lima

William Ferreira da Cunha

Fábio Ferreira Monteiro

Bernhard Georg Enders Neto

Marcelo Lopes Pereira Junior

Luiz Antônio Ribeiro Júnior



Adsorption of carbon dioxide and ammonia in transition metal-doped boron nitride nanotubes

Kleuton Antunes Lopes Lima¹ · Wiliam Ferreira da Cunha¹ · Fábio Ferreira Monteiro¹ · Bernhard Georg Enders² · Marcelo Lopes Pereira Jr¹ · Luiz Antonio Ribeiro Jr¹

Received: 8 February 2019 / Accepted: 15 October 2019
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

Density functional theory calculations were carried out to analyze the performance of single-walled boron nitride nanotubes (BNNT) doped with Ni, Pd, and Pt as a sensor of CO₂ and NH₃. Binding energies, equilibrium distances, charge transference, and molecular orbitals, as well as the density of states, are used to study the adsorption mechanism of the gas species on the surface of the nanotube. Our results suggest a considerable rise in the adsorption potential of BNNTs when the doping scheme is employed, as compared with adsorption in pristine nanotubes. Ni-doped nanotubes are observed to be the best candidates for adsorption of both carbon dioxide and ammonia.

Keywords Gas adsorption · Transition metal doping · BNNT · Carbon dioxide · Ammonia

Introduction

Since the early 2000s, several works dealing with carbon nanotubes (CNTs) and boron nitride nanotubes (BNNTs) as gas sensors have been published [1–7]. This interest from the scientific community is due to the favorable structural and electronic properties that these nanostructured materials present. In addition to those properties, interesting optical, magnetic, and thermodynamical characteristics allow for the potential use of such materials as energy storage devices [8–12] and even biosensors [13–15]. Some references suggested CNTs to be superior over BNNTs when it comes to energy storage applications [16, 17]. A particularly interesting study has achieved such a conclusion

by investigating molecular hydrogen and methane adsorption in both kinds of single-wall nanotubes [18–20]. CNT presented the higher binding energy, thus suggesting that molecular species, in general, are expected to be more strongly bound to the nanotube surface. Although of crucial importance, the binding energy cannot be the sole property considered far as the adsorption potential of nanostructures is evaluated. Other electronic structure properties and structural stability should also be carefully studied since they impact the device's chemical and thermodynamic stabilities. Due to the early success CNTs have presented, the effort in investigating such properties in BNNTs has been considerably smaller. This fact presents a major drawback because BNNTs are known to be stable species that could potentially give rise to devices that operate in environments of extreme temperature and pH, for instance. Moreover, it is important to thoroughly investigate different properties of BNNTs using a correct doping scheme [21–23] because its relative performance disadvantage, when compared with CNTs, can be more than compensated while using a proper doping scheme.

The focus of the present work is to study the stability and electronic structure performance of BNNT nanotubes doped with Ni (nickel), Pd (palladium), and Pt (platinum) under the adsorption of CO₂ and NH₃. We focus our investigation on these gases due to their broad variety of applications and their proven harms to human health when higher concentrations are inhaled [24–28]. Especially CO₂,

This paper belongs to the Topical Collection VII Symposium on Electronic Structure and Molecular Dynamics – VII SeedMol

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s00894-019-4235-9>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Luiz Antonio Ribeiro Jr
ribeirojr@unb.br

¹ Institute of Physics, University of Brasilia, Brasilia, 70919-970, Brazil

² Faculty of Planaltina, University of Brasilia, Brasilia, 73345-010, Brazil

Table 1 E_{ads} , Homo, Lumo, E_{gap} , and simulation time calculated using all methods and functionals available on materials studio for the case presented in Fig. 1b (CO₂ adsorption)

Method	Functional	E_{ads} (eV)	Homo (eV)	Lumo (eV)	E_{gap} (eV)	Time (min)
LDA	PWC	-0.2806	-0.18169	-0.112434	0.069	14.55
LDA	VWN	-0.810	-0.181755	-0.112480	0.069	14.91
GGA	PW91	-0.2211	-0.173381	-0.102375	0.071	18.75
GGA	BP	-0.1056	-0.170089	-0.098379	0.072	16.76
GGA	PBE	-0.2150	-0.172000	-0.100000	0.071	16.02
GGA	BLYP	-0.1053	-0.163798	-0.093072	0.071	17.40
GGA	BOP	-0.0079	-0.15945	-0.087731	0.072	18.35
GGA	VWN-BP	-0.1061	-0.170153	-0.984230	0.072	18.40
GGA	RPBE	-0.0818	-0.167564	-0.095754	0.072	18.71
GGA	HCTH	-0.0715	-0.171473	-0.098385	0.073	18.05
GGA	PBEsol	-0.2145	-0.173265	-0.102795	0.070	18.50

which is a odorless and colorless gas, making it difficult to detect.

All the calculations were carried out in the scope of the density functional theory (DFT). Two main aspects are of particular importance to this approach. First, we briefly discuss the effects of the doping itself. Doping with Ni, Pd, and Pt is carried out either by substituting the boron or the nitrogen species. A comparison between these doping schemes is conducted together with that of the pristine nanotube. Second, and most important, we discuss the effects of the doped system with the adsorbent species. Our goal is to describe which is the best dopant in terms of adsorption energy equilibrium distance of the complex and charge transfer between the nanotube and either CO₂ or NH₃. The present work consists of a valuable contribution to the assessment of whether BNNT can be a realistic candidate for gas sensing or storage devices.

Methods

The electronic structure properties are calculated through the use of the DMol³ module of the Materials Studio™

software suite [29–31] with BSSE correction by means of the counterpoise method. All the calculations are accomplished by considering the spin unrestricted generalized gradient approximation (GGA) with the PBE functional and DNP basis set [32]. The nuclei-valence electron interactions are represented by the inclusion of semicore DFT pseudopotentials [32]. According the benchmark presented in Tables 1 and 2, the GGA/PBE approach shows a good accuracy/time performance by estimating adsorption energies similar to the ones reported in the references [33–41], where this computational methodology was successfully used to study the gas adsorption mechanism on organic and inorganic nanotubes. The orbital cutting threshold is set to 4.0 Å and the optimization force to 0.01 eV. The K points in the Brillouin zone are considered in a (1, 1, 2) Monkhorst-Pack mesh [42]. A tetragonal unit cell of 25, 25, 6, 4 is set so that to avoid artificial interaction with the image of neighboring cells. In this work, we have simulated BNNT(6, 6) with 72 atoms as the adsorbant surface. Figure 1 presents the different schemes of gas attack considered in a pristine nanotube. The metal-doped nanostructures were attacked similarly by the gas species considering the carbon and the nitrogen atoms directly above the dopant metal. As the

Table 2 E_{ads} , Homo, Lumo, E_{gap} , and simulation time calculated using all methods and functionals available on materials studio for the case presented in Fig. 1c (NH₃ adsorption)

Method	Functional	E_{ads} (eV)	Homo (eV)	Lumo (eV)	E_{gap} (eV)	Time (min)
LDA	PWC	-1.6128	-0.17001	-0.101926	0.068	13.40
LDA	VWN	-1.6136	-0.17007	-0.101971	0.068	13.60
GGA	PW91	-1.1780	-0.16214	-0.091775	0.070	21.25
GGA	BP	-1.0470	-0.15883	-0.087283	0.071	17.52
GGA	PBE	-1.1780	-0.15900	-0.090000	0.069	15.90
GGA	BLYP	-0.9385	-0.15251	-0.068974	0.069	18.33
GGA	BOP	-0.8245	-0.14816	-0.077558	0.071	18.02
GGA	VWN-BP	-1.0480	-0.15889	-0.087326	0.071	18.86
GGA	RPBE	-0.9345	-0.15663	-0.085116	0.071	17.40
GGA	HCTH	-0.8048	-0.16031	-0.088569	0.072	17.20
GGA	PBEsol	-1.37261	-0.16196	-0.091778	0.070	22.01

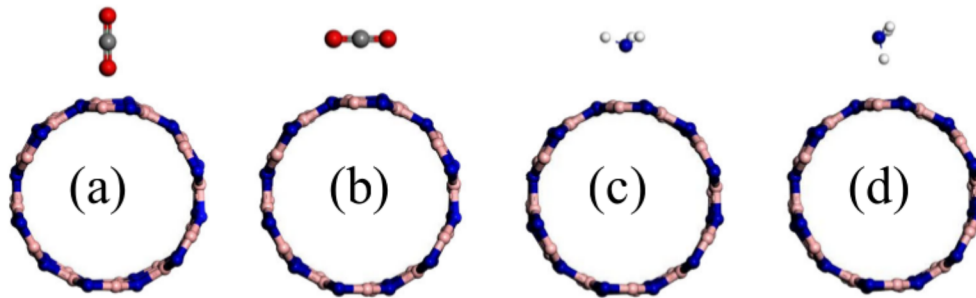


Fig. 1 Model BNNT/gas complexes studied here. Panels **a** and **b** and **c** and **d** illustrate, respectively, the considered positions of the CO₂ and NH₃ molecules concerning the BNNT. Note that these molecules are

positioned on top of the dopant atom to maximize their interaction. In the color scheme, the atoms N and B are represented by the colors blue and pink, respectively

atomic radius of the metals is considerably larger than either boron and nitrogen, it is clear that the doped structure is deformed when compared with the pristine nanotube, with the dopant species outreaching outside the nanotube wall, as can be inferred from Fig. 2. Within this doping scheme, we intended to study how good is the possibility of capturing CO₂ or NH₃ above a critical distance to form the ligand complex. Importantly, the formation of ligand complexes involving these gases was already discussed [43].

The adsorption energy (E_{ads}) is computed as the difference between the electronic energy of the complex structure ($E_{complex}$) (after the adsorption process took place) and the sum of the potential energies of the isolated species (E_{BNNT} and E_{gas}) according to

$$E_{ads} = E_{complex} - E_{BNNT} - E_{gas}. \quad (1)$$

By employing a systematic variation of the distance between the gas specie and the nanotube, with corresponding single point calculations of the quantities in Eq. 1, potential energy curves (PECs) could be obtained. Other quantities such as frontier orbitals, density of states (DOS), Mulliken population, and intermolecular charge transfer can be also evaluated. All those quantities, together

with the bandgap energy E_{gap} , can be used to better understand fundamental electronic properties of the studied nanotubes.

Results

We begin the analysis of the results presenting a summary table containing the structural and electronic characteristics of the different candidates to gas sensors (see Table 3). The idea is to isolate the best candidates in terms of site substitution, dopants, and adsorption direction (according to Fig. 1) so that the calculations above could be performed to the most promising cases.

In Table 3, R_e is the equilibrium distance of the complex, i.e., the point with the most negative energy, according to Eq. 1. E_{HOMO} corresponds to the energy of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and E_{LUMO} to the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). E_{ads} and E_{gap} being the adsorption and bandgap energies, respectively, while Q_T stands for the charge transfer between structures. The notation adopted in the first column of the table begins with a letter corresponding to Fig. 1, which represents both the gas species and the direction of adsorption. A dash after the letter means the system is pristine, whereas the name of the atom represents the species substituted by the metal described in the second column.

In Table 3, we highlighted (in italic) the most promising systems as far as gas adsorption candidates are concerned. The goal is to carry out the remaining of the analysis in these particular systems.

For the adsorption of carbon dioxide, it was obtained that the attack configuration A was preferable when oxygen was directly towards the nickel dopant that replaced nitrogen from the nanotube. As for ammonia adsorption, it too yielded the most favorable adsorption with nickel substituting nitrogen, but this time when the gas approached the doped BNNT according to configuration C. One can

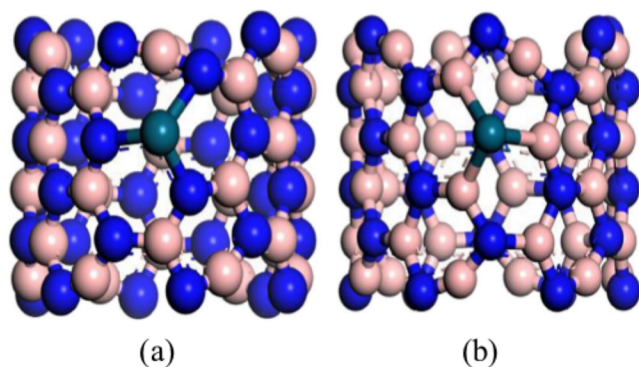


Fig. 2 Schematic representation of doped BNNTs. The dopant substitutes just one B atom in panel **a** and one N atom in panel **b** in the central region of the nanotube. The dopant is represented by green site

Table 3 Structural and electronic characteristics of candidates to gas sensors

Pos/dop	Structure	R_c (Å)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{ads} (eV)	E_{gap} (eV)	Q_T (e)
A/-	BNNT-CO2	2.98	-0.246	-0.092	-0.063	0.153	-0.004
A/B	BNNT@Ni-CO2	3.30	-0.222	-0.152	-0.061	0.070	-0.003
A/B	BNNT@Pd-CO2	2.99	-0.213	-0.184	-0.062	0.028	-0.001
A/B	BNNT@Pt-CO2	3.30	-0.209	-0.184	-0.060	0.025	-0.002
A/N	BNNT@Ni-CO2	2.20	-0.172	-0.100	-0.215	0.071	-0.003
A/N	BNNT@Pd-CO2	2.70	-0.236	-0.141	-0.054	0.095	-0.002
A/N	BNNT@Pt-CO2	3.00	-0.245	-0.141	-0.071	0.104	-0.001
B/-	BNNT-CO2	3.29	-0.247	-0.093	-0.051	0.153	-0.002
B/B	BNNT@Ni-CO2	3.70	-0.224	-0.154	-0.020	0.070	-0.001
B/B	BNNT@Pd-CO2	3.70	-0.216	-0.187	-0.018	0.029	-0.003
B/B	BNNT@Pt-CO2	3.61	-0.212	-0.187	-0.004	0.024	0.007
B/N	BNNT@Ni-CO2	3.50	-0.177	-0.125	-0.045	0.052	0.003
B/N	BNNT@Pd-CO2	3.50	-0.241	-0.145	-0.033	0.096	0.002
B/N	BNNT@Pt-CO2	3.51	-0.248	-0.146	-0.024	0.102	-0.003
C/-	BNNT-NH3	2.70	-0.237	-0.089	-0.168	0.148	0.003
C/B	BNNT@Ni-NH3	2.20	-0.201	-0.143	-0.124	0.058	0.002
C/B	BNNT@Pd-NH3	2.50	-0.202	-0.173	-0.132	0.029	0.001
C/B	BNNT@Pt-NH3	2.40	-0.196	-0.169	-0.650	0.026	-0.001
C/N	BNNT@Ni-NH3	2.10	-0.159	-0.090	-1.178	0.069	0.005
C/N	BNNT@Pd-NH3	2.40	-0.226	-0.131	-0.620	0.095	0.003
C/N	BNNT@Pt-NH3	2.40	-0.236	-0.126	-0.640	0.110	0.004
D/-	BNNT-NH3	2.40	-0.225	-0.093	-0.051	0.131	0.004
D/B	BNNT@Ni-NH3	2.80	-0.221	-0.151	-0.131	0.372	-0.005
D/B	BNNT@Pd-NH3	3.30	-0.210	-0.185	-0.128	0.029	-0.004
D/B	BNNT@Pt-NH3	2.60	-0.121	-0.186	-0.127	0.024	-0.001
D/N	BNNT@Ni-NH3	2.20	-0.176	-0.121	-0.130	0.055	-0.003
D/N	BNNT@Pd-NH3	2.40	-0.239	-0.145	-0.136	0.094	-0.002
D/N	BNNT@Pt-NH3	2.60	-0.232	-0.146	-0.135	0.086	-0.001

The first column begins with a letter representing the gas species and the direction of adsorption according to Fig. 1. A dash after the first letter means the system is pristine, whereas the name of the atom represents the species substituted by the metal described in the second column. The remaining columns correspond to the parameters discussed in the “Results” section of the main text

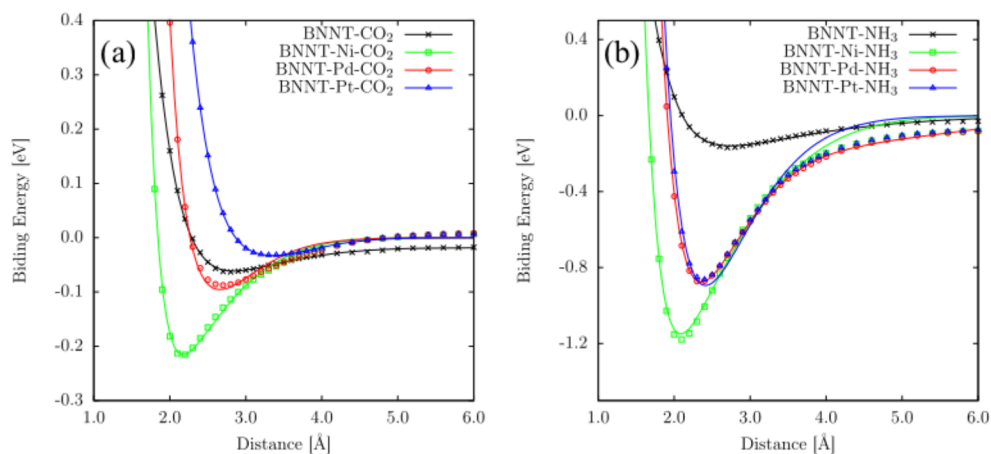
note that, in general, the pristine BNNTs tend to present considerably higher adsorption energies than their doped counterparts. This fact is especially true for the nickel species which, indeed, is expected to be the most reactive of the studied metals.

Our conclusions are obtained mainly from the evaluation of adsorption energy. Overall, they can be summarized and presented as follows. Firstly, we obtained that nickel is the best dopant and its performance is especially favorable when substituting a nitrogen atom from the nanotube. Secondly, the adsorption process is facilitated when the most electronegative atom of the gas species is nearer the metal, a result that directly follows from the fact that metals are electron rich species.

Having these results in mind, we can now turn to the analysis of the PECs of the adsorption processes of both

CO₂ and NH₃. Figure 3 a presents the PECs related to the adsorption process of the former according to configuration A of Fig. 1. Here, nitrogen is the substituted species on the nanotube whenever doping is carried out. The figure contains PECs of pristine (black), Pt-doped (blue), Pd-doped (red), and Ni-doped (green) BNNTs. One can see the difference between the depths of the wells, which can be as high as over an order of magnitude, reaching over 0.2 eV. The figure is an irrefutable proof of the importance of doping on the adsorption process in BNNTs. By doping BNNTs with nickel using substituting the lattice’s nitrogen, a well deep enough that several vibrational levels would be borne. This fact could have a significant impact on the lifetime of the complex and, as a consequence, on its stability. Figure 3 b presents the comparison between the PECs of the NH₃ adsorption process by the different BNNTs. Once again,

Fig. 3 Binding energy for nanotubes BNNT, BNNT@Ni, BNNT@Pd, and BNNT@Pt in the presence of **a** CO₂ and **b** NH₃



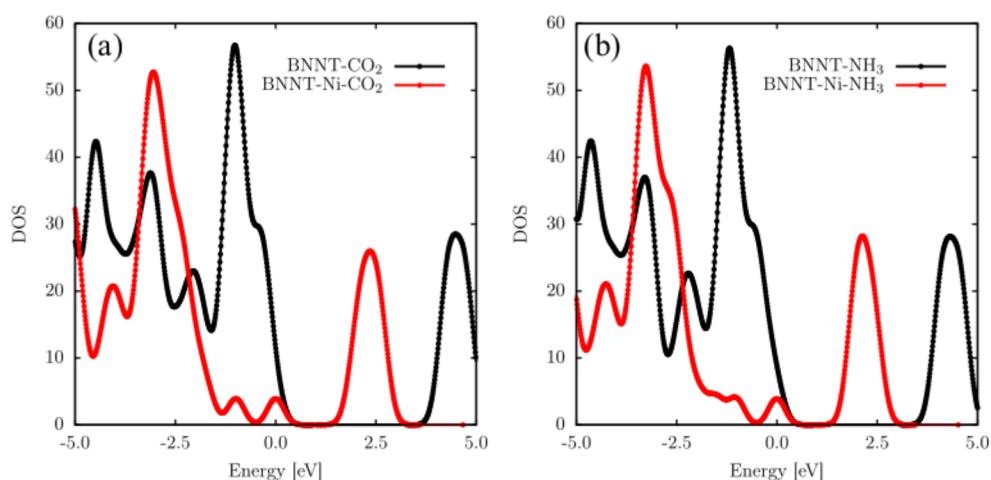
one can see the increase of the adsorption energy when the doping scheme is considered. In this case, the adsorption energy of the Ni-doped BNNT reaches 1.17 eV, the largest described in the present study.

Figure 4 compares the density of states between the pristine and Ni-doped BNNTs in their respective equilibrium distances. The differences of the pattern are remarkable thus suggesting that, indeed, the doping scheme profoundly affects the electronic structure of the system for both, NH₃ and CO₂. In particular, it is observed the lowering in the energy gap, manifested by the presence of states near 2.4 eV.

Figure 5 presents the frontier orbitals HOMO and LUMO. One can see that the presence of the dopant induces an even greater degree of localization of these orbitals around the adsorption site. Such properties can have influences over the electric features of a device such as the gas sensor. For instance, a diminishing of the energy gap contributes to a greater conductance of the system, thus allowing free charge carriers to move more efficiently through the lattice. This property can be used as a route to the detection mechanism of the gas species.

Other cases that have shown to be less prominent for CO₂ and NH₃ sensors, and which justify the choice made concerning the N-doped nanotubes with Ni used here, are presented in the supplementary material. For the sake of comparison, Table 3 presents several quantities for all complexes studied here (including the cases in which the potential energy curves and frontier orbitals are presented only in the supplemental material). Importantly, the results concerning pristine BNNTs show that they interact with the gases very weakly, corresponding to physical adsorption. When it comes to doped BNNTs, one can note that the geometrical deformations imposed by the atom substitution mechanism lead to changes in the electronic properties for the nanotubes. As depicted in Fig. 4, the calculated DOS shows how atomic substitution affects the electronic distribution of BNNTs. Adding a dopant atom to the BNNTs induces the appearance of some impurity states near the Fermi level, thus resulting in a gap decrease facilitating the charge transference among the levels. These new states also produce a change in the frontier orbital localization (as shown in Fig. 5) that enables the chemical adsorption between the BNNT region in the presence of a dopant

Fig. 4 Density of states for nanotubes BNNT (black lines) and BNNT@Ni (red lines) in the presence of **a** CO₂ and **b** NH₃



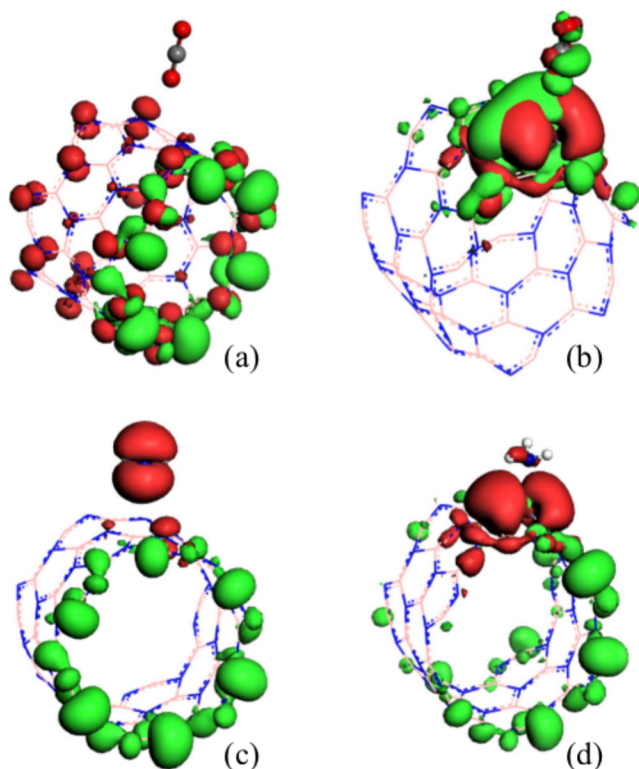


Fig. 5 HOMO-LUMO for CO₂ molecule in nanotube **a** BNNT and **b** BNNT@Ni, and the molecule of NH₃ in nanotube **c** BNNT and **d** BNNT@Ni

and the adsorbed gases. It is worthwhile to mention that chemical adsorption occurs for binding energies higher than 1 eV.

Conclusions

We have conducted a comprehensive study concerning the adsorption mechanism of carbon dioxide and ammonia in transition metal-doped BNNTs. We observed that the substitutional doping increases when the metal substitutes nitrogen on the adsorbant surface. Nickel was shown to be the dopant that increased the adsorption energy of either CO₂ or NH₃ the most. The present study shows that the viability of conceiving energy storage and gas sensing devices based on BNNTs requires specific doping schemes concerning both the nature of the site to be extracted from the system as well as the one to be included. Importantly, the Ni-doped CNTs were also employed to theoretically study the adsorption of CO₂ and NH₃ on nanostructures [44, 45]. These studies report that adsorption energies are -1.93 eV for CNT@Ni-CO₂ [44] and -1.37 eV for CNT@Ni-NH₃ [45]. Table 1 shows that the adsorption energies obtained here for CO₂ and NH₃ when it comes to nickel-doped BNNTs are -0.21 eV and -1.18 eV, respectively. In both cases, we can

conclude that Ni-doped CNTs are more reactive structures than BNNTs analogs for the adsorption of CO₂ and NH₃. A possible reason for that is the shortest distance between the dopant and the CNT wall regarding the BNNT. This short distance allows the gas to interact with the atoms in the nanotube wall more strongly in the former case. Moreover, other studies have investigated the adsorption of CO₂ on pristine and doped BNNTs [37, 46, 47]. The calculated adsorption energies are about -1.02 eV for doped BNNTs and -0.16 eV for pristine structures. When it comes to NH₃ case, some works in the literature report the chemisorption mechanism, in pristine and doped structures, with energies varying from 0.45 to 2.5 eV [48, 49]. The values obtained here for the NH₃ adsorbed on BNNT@Ni structure, see Table 1, are similar to the ones reported in these studies.

Funding information The authors gratefully acknowledge the financial support from the Brazilian Research Councils CNPq and CAPES as well as CENAPAD-SP for providing the computational facilities. L.A.R.J. gratefully acknowledges the financial support from the Brazilian Research Council FAPDF grant 0193.001511/2017 as well as the Brazilian Ministry of Planning, Budget and Management (Grant DIPLA 005/2016). B.G.E., F.F.M., and W.F.C. also thank FAPDF for grants 0193.001556/2017, 0193.001234/2016, and 0193.001694/2017. L.A.R.J. gratefully acknowledge the financial support from CNPq grant 302236/2018.

References

- Kong J, Franklin NR, Zhou C, Chapline MG, Peng S, Cho K, Dai H (2000) *Science* 287(5453):622
- Schedin F, Geim A, Morozov S, Hill E, Blake P, Katsnelson M, Novoselov K (2007) *Nat Mater* 6(9):652
- Collins PG, Bradley K, Ishigami M, Zettl dA (2000) *Science* 287(5459):1801
- Gudixen MS, Lauthon LJ, Wang J, Smith DC, Lieber CM (2002) *Nature* 415(6872):617
- Li J, Lu Y, Ye Q, Cinke M, Han J, Meyyappan M (2003) *Nano Lett* 3(7):929
- Wang R, Zhu R, Zhang D (2008) *Chem Phys Lett* 467(1-3):131
- Han WQ, Zettl A (2003) *J Am Chem Soc* 125(8):2062
- Kalay S, Yilmaz Z, Sen O, Emanet M, Kazanc E, Çulha M (2015) *Beilstein J Nanotechnol* 6(1):84
- Ciofani G (2010) *Expert Opin Drug Deliv* 7(8):889
- Salvetti A, Rossi L, Iacopetti P, Li X, Nitti S, Pellegrino T, Mattoli V, Golberg D, Ciofani G (2015) *Nanomedicine* 10(12):1911
- Xue Y, Jiang B, Bourgeois L, Dai P, Mitome M, Zhang C, Yamaguchi M, Matveev A, Tang C, Bando Y et al (2015) *Mater Des* 88:451
- Ciofani G, Danti S, D'Alessandro D, Ricotti L, Moscato S, Bertoni G, Falqui A, Berrettini S, Petrini M, Mattoli V et al (2010) *ACS Nano* 4(10):6267
- Song X, Hu J, Zeng H (2013) *J Mater Chem C* 1(17):2952
- Peyghan AA, Soltani A, Pahlevani AA, Kanani Y, Khajeh S (2013) *Appl Surf Sci* 270:25
- Chopra NG, Luyken R, Cherrey K, Crespi VH, Cohen ML, Louie SG, Zettl A (1995) *Science* 269(5226):966
- Froudakis GE (2011) *Mater Today* 14(7-8):324
- Zhang F, Zhao P, Niu M, Maddy J (2016) *Int J Hydrogen Energy* 41(33):14535

18. Pradhan BK, Sumanasekera GU, Adu KW, Romero HE, Williams KA, Eklund PC (2002) *Physica B: Condensed Matter* 323(1-4):115
19. Tanaka H, El-Merraoui M, Steele W, Kaneko K (2002) *Chem Phys Lett* 352(5-6):334
20. Delavar M, Ghoreyshi A, Jahanshahi M, Nabian N (2014) *J Exp Nanosci* 9(3):310
21. Esrafil MD, Behzadi H (2013) *Struct Chem* 24(2):573
22. Deng ZY, Zhang JM, Xu KW (2015) *Appl Surf Sci* 347:485
23. Chen X, Dmuchowski CM, Park C, Fay CC, Ke C (2017) *Sci Rep* 7(1):11388
24. Fine GF, Cavanagh LM, Afonja A, Binions R (2010) *Sensors* 10(6):5469
25. Gomes F, Dmitriev V, Nascimento C (2014) *J Microwaves Optoelectron Electromagn Appl* 13(2):214
26. Tavangar Z, Hamadani M, Bashamavaz H (2017) *Chem Phys Lett* 669:29
27. Habibi-Yangjeh A, Bashamavaz H (2018) *Mol Phys* 116(10):1320
28. Prajesh R, Goyal V, Bhargava J, Sharma A, Agarwal A (2017) *Microsyst Technol* 23(8):3027
29. Delley B (1990) *J Chem Phys* 92(1):508
30. Delley B (2000) *J Chem Phys* 113(18):7756
31. Andzelm J, Kölmel C, Klamt A (1995) *J Chem Phys* 103(21):9312
32. Delley B (2002) *Phys Rev B* 66:155125
33. Smith DGA, Patkowski K (2015) *J Chem Phys C* 119:4934
34. Li W, Li GQ, Lu XM, Ma JJ, Zeng PY, He QY, Wang YZ (2016) *Chem Phys Lett* 658:162
35. Li W, Ma JJ, Liu P, Pan ZL, He QY (2015) *App Surf Sci* 335:17
36. Li W, Lu XM, Li GQ, Ma JJ, Zeng PY, Chen JF, Pan ZL, He QY (2016) *App Surf Sci* 364:560
37. Mahdavi Z, Abbasi N, Shakerzadeh E (2013) *Sensors Actuat* 185:512
38. Zhang Y, Liu Y, Meng Z, Ning C, Xiao C, Deng K, Jena P, Lu R (2018) *Phys Chem Chem Phys* 20:17599
39. Dandeliya S, Srivastava A (2015) 2015 IEEE international symposium on nanoelectronic and information systems, pp 268–271
40. Chermahini AN, Teimouri A (2017) *J Chin Chem Soc* 64:250
41. Santucci S, Picozzi S, Gregorio FD, Lozzi L, Cantalini C, Valentini L, Kenny JM, Delley B (2003) *J Chem Phys* 119:10904
42. Monkhorst HJ, Pack JD (1976) *Phys Rev B* 13:5188
43. Paura ENC, da Cunha WF, Roncaratti LF, Martins JBL, e Silva GM, Gargano R (2015) *RSC Adv* 5:27412
44. Nguyen TTH, Le VK, Minh CL, Nguyen NH (2017) *Comp Theo Chem* 1100:46
45. Tontapha S, Wannoo B, Amorkitabamrung V, Sang-Aroon W (2015) *Mah Int J Eng Tech* 1:16
46. Paura ENC, da Cunha WF, de Oliveira Neto PH, e Silva GM, Martins JBL, Gargano R (2013) *J Phys Chem A* 117:2854
47. Paura ENC, da Cunha WF, Martins JBL, e Silva GM, Roncaratti LF, Gargano R (2014) *RSC Adv* 4:28249
48. Ahmadi A, Beheshtian J, Hadipour NL (2011) *Struc Chem* 22:183
49. Wu X, An W, Zeng XC (2006) *J Amer Chem Soc* 128:12001

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

— Supplementary Material —

Adsorption of Carbon Dioxide and Ammonia in Transition Metal Doped Boron Nitride Nanotubes

Kleuton Antunes Lopes Lima, Wiliam Ferreira da Cunha,
Fábio Ferreira Monteiro, Bernhard Georg Enders,
Marcelo Lopes Pereira Junior, and Luiz Antonio Ribeiro Junior
Institute of Physics, University of Brasilia, 70.919-970, Brasilia, Brazil

In the present work, we have performed a DFT study on boron nitride nanotubes (BNNTs) acting as sensors for CO_2 and NH_3 . Structural and electronic calculations were performed on doped and pristine BNNTs, only for complexes with lower binding energies after evaluation of potential energy curves. The dopants used here were Nickel, Palladium, and Platinum by replacing both Boron and Nitrogen atoms. In this perspective, the binding energy calculations for doped BNNTs were performed by varying the gas distance in relation to the nanotube wall. In total, there are eight possible cases for the two investigated positions for CO_2 with doped BNNT replacing a B or N atom (four cases) and also the two positions studied for the NH_3 with doped BNNT replacing a B or N atom (four cases). In this supplementary material, we show the other studied cases with worst performance regarding the ones presented in the main text. Importantly, all the curves were obtained by following the same procedure as stated in the “Methodology” section. For these eight cases, the equilibrium position (R_e), adsorption energy (E_{ads}), and charge transfer (Q_T) were obtained according to the complexes represented in Figure 1 and Table 1 of the manuscript. The BNNT@Ni where the dopant replaces a Nitrogen atom, for both CO_2 and NH_3 gases, present higher adsorption energy, which suggest that BNNT@Ni are better sensors and, therefore, they are studied in detail in the manuscript.

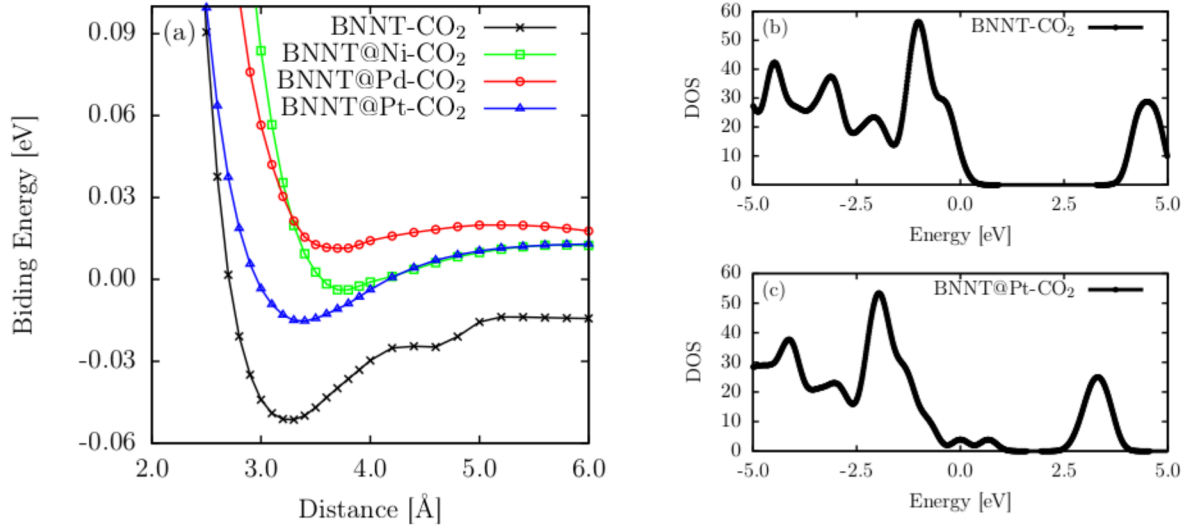


Figure 1: BNNT doped in B and with the position of the CO₂ gas according to Figure 1(A) of the main text: (a) binding energy and density of states of equilibrium position for (b) BNNT-CO₂ and (c) BNNT@Pt-CO₂.

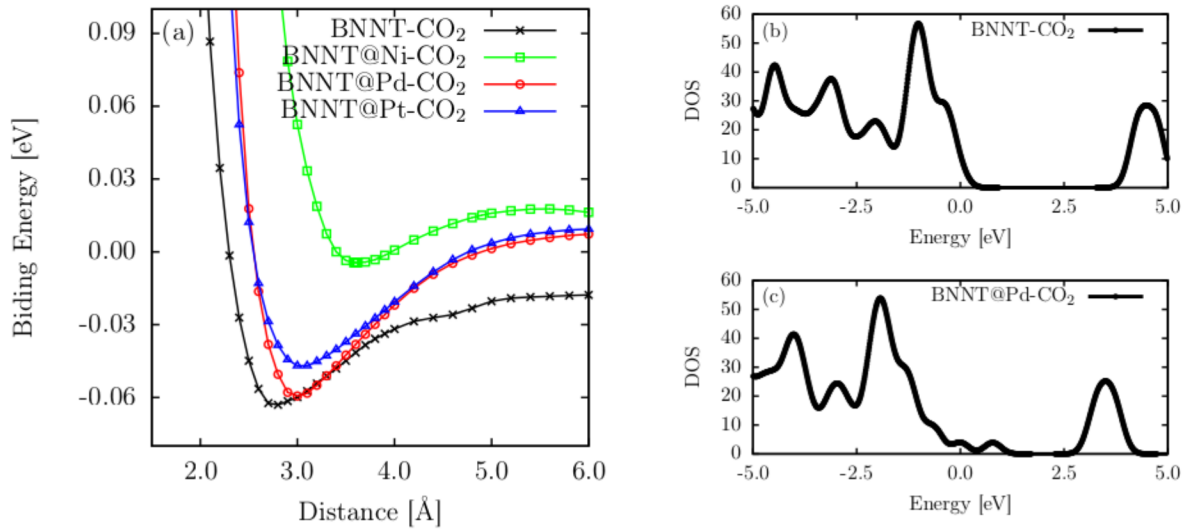


Figure 2: BNNT doped in B and with the position of the CO₂ gas according to Figure 1(B): (a) binding energy and density of states of equilibrium position for (b) BNNT-CO₂ and (c) BNNT@Pd-CO₂.

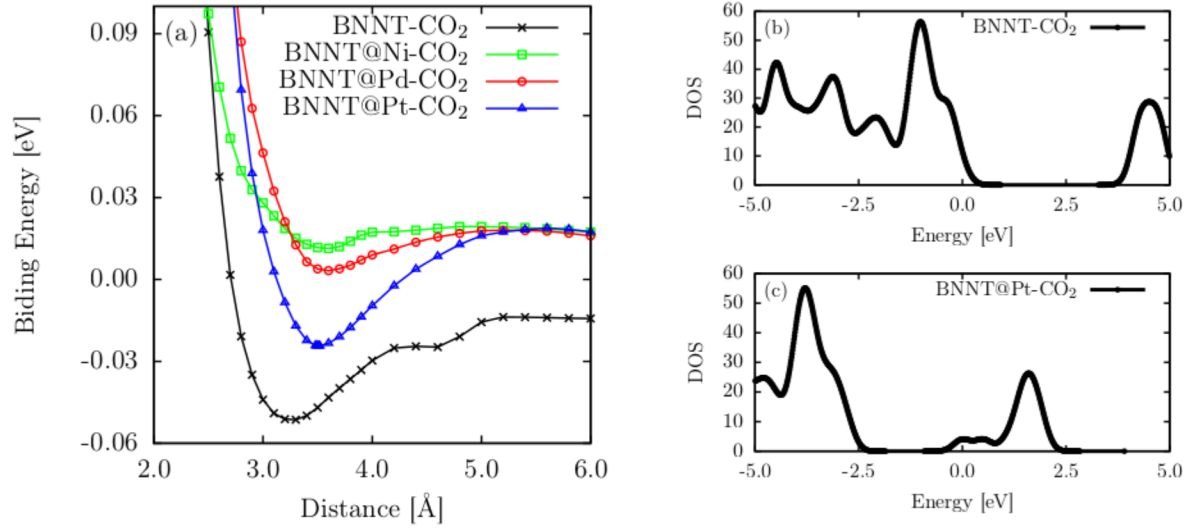


Figure 3: BNNT doped in N and with the position of the CO₂ gas according to Figure 1(A): (a) binding energy and density of states of equilibrium position for (b) BNNT-CO₂ and (c) BNNT@Pt-CO₂.

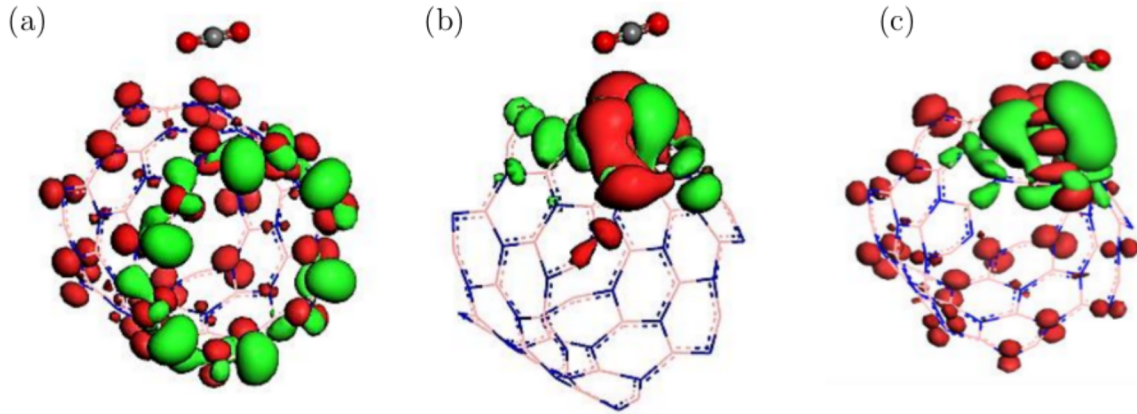


Figure 4: Homo-lumo for (a) BNNT-CO₂, (b) BNNT@Pt-CO₂ doped in B and (c) BNNT@Pt-CO₂ doped in N, with CO₂ molecule in the position shown in Figure 1(A).

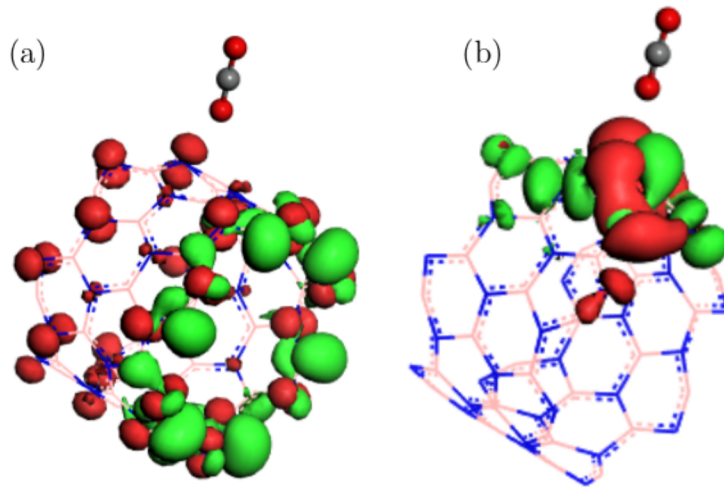


Figure 5: Homo-lumo for (a) BNNT-CO₂, and (b) BNNT@Pd-CO₂ doped in B, with CO₂ molecule in the position shown in Figure 1(B).

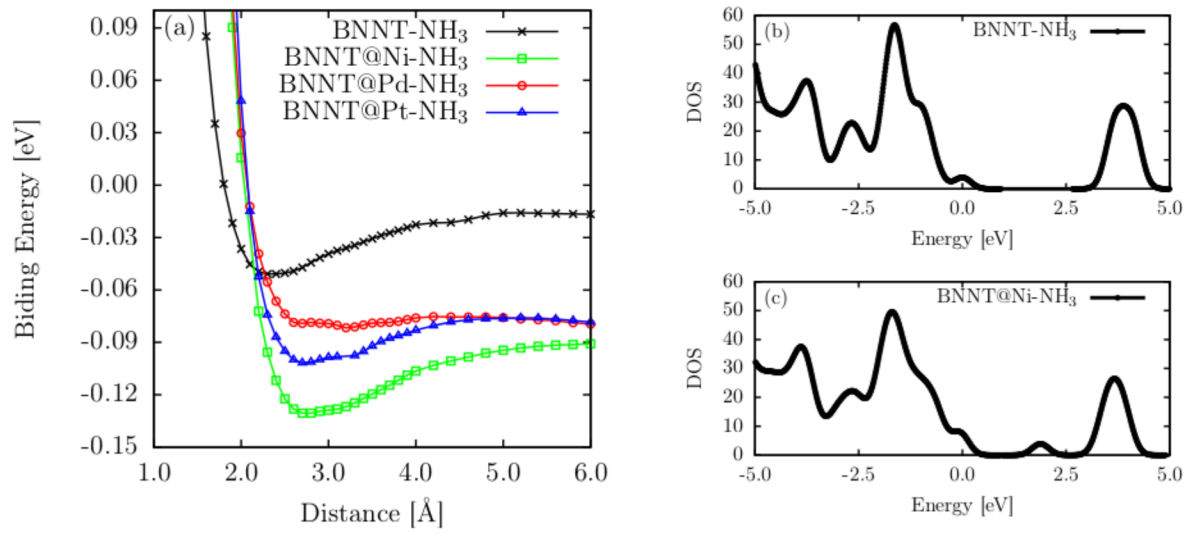


Figure 6: BNNT doped in B and with the position of the NH₃ gas according to Figure 1(C): (a) binding energy and density of states of equilibrium position for (b) BNNT-NH₃ and (c) BNNT@Ni-NH₃.

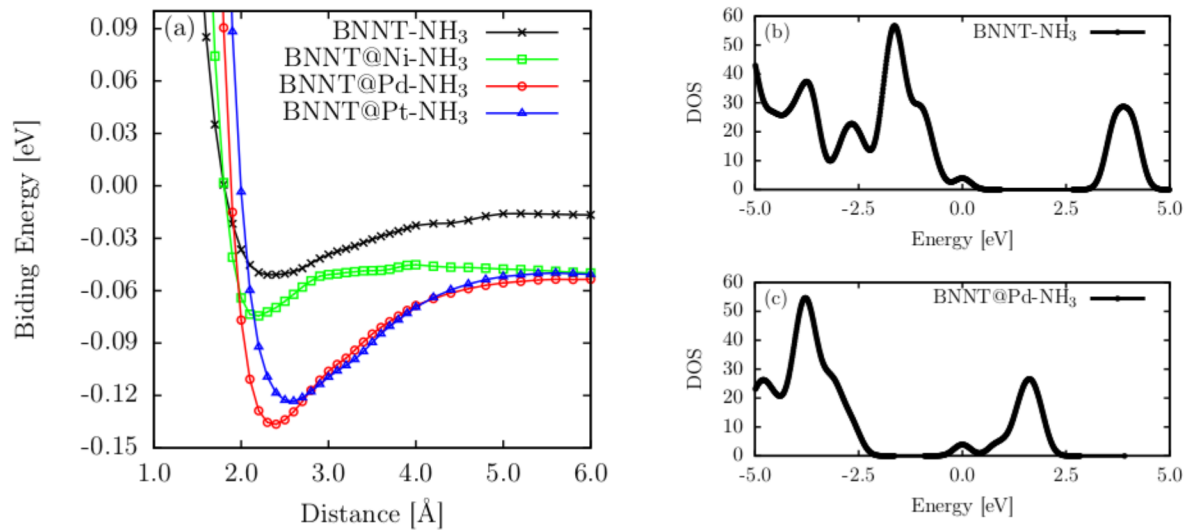


Figure 7: BNNT doped in N and with the position of the NH₃ gas according to Figure 1(C): (a) binding energy and density of states of equilibrium position for (b) BNNT-NH₃ and (c) BNNT@Pd-NH₃.

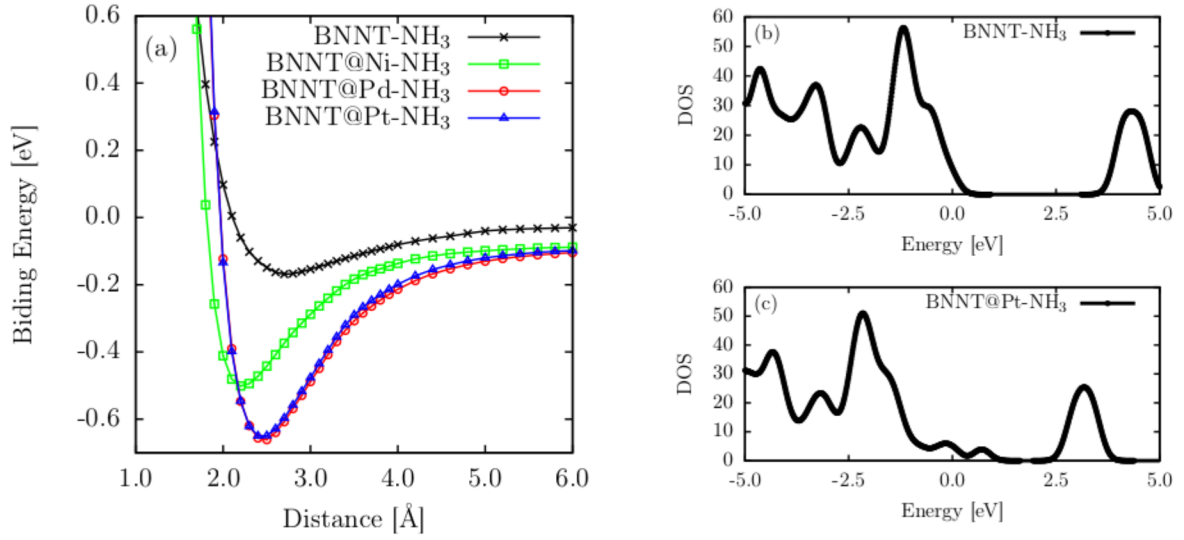


Figure 8: BNNT doped in B and with the position of the NH₃ gas according to Figure 1(D): (a) binding energy and density of states of equilibrium position for (b) BNNT-NH₃ and (c) BNNT@Pt-NH₃.

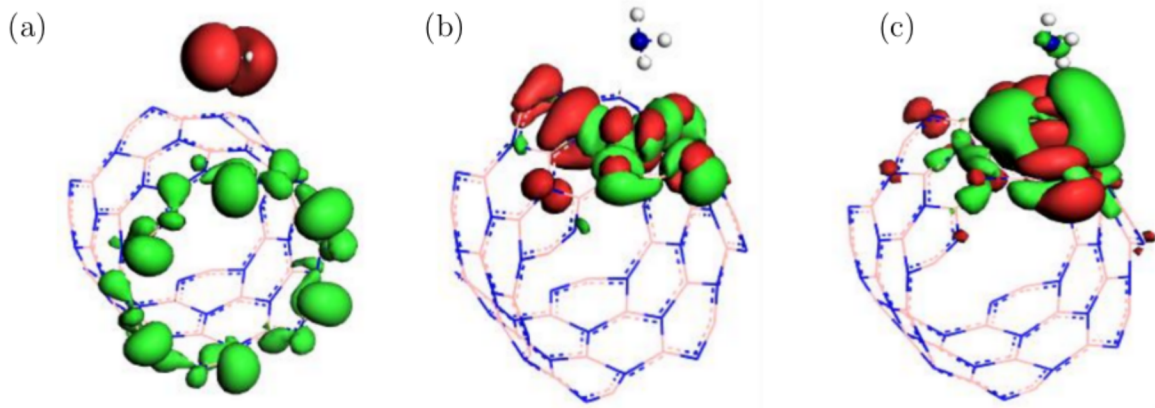


Figure 9: Homo-lumo for (a) BNNT-NH₃, (b) BNNT@Ni-NH₃ doped in B and (c) BNNT@Pd-NH₃ doped in N, with NH₃ molecule in the position shown in Figure 1(C).

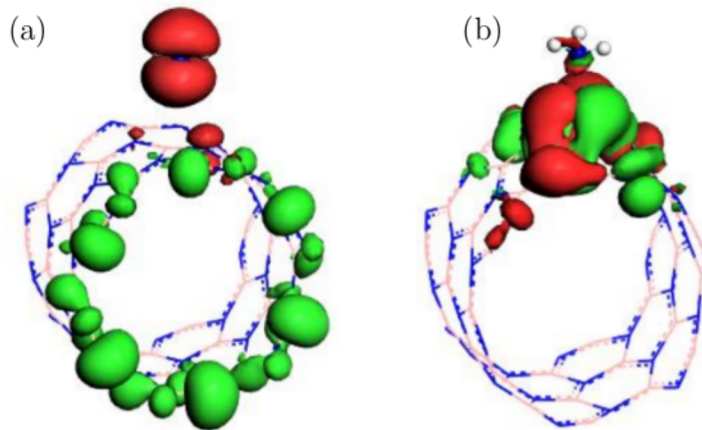


Figure 10: Homo-lumo for (a) BNNT-NH₃, and (b) BNNT@Pt-NH₃ doped in B, with NH₃ molecule in the position shown in Figure 1(D).

O₂ Adsorption on Defective Penta-Graphene Lattices: A DFT Study

Kleuton A. Lopes Lima
Marcelo L. Pereira Júnior
Fábio Ferreira Monteiro
Luiz F. Roncaratti Júnior
Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Chemical Physics Letters, 2021,



Research paper

O₂ adsorption on defective Penta-Graphene lattices: A DFT study

Kleuton A. Lopes Lima, Marcelo L. Pereira Júnior, Fábio F. Monteiro, Luiz F. Roncaratti, Luiz A. Ribeiro Júnior*

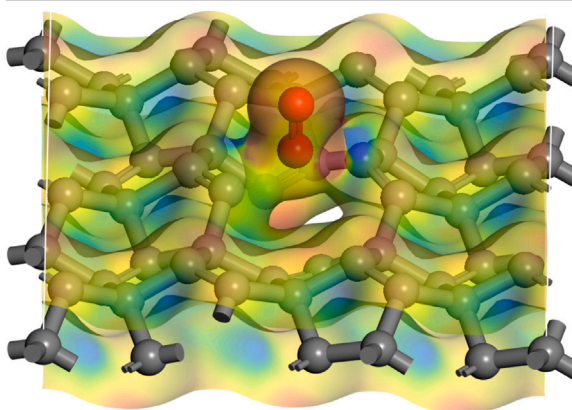
Institute of Physics, University of Brasília, 70910-900, Brasília, Brazil



HIGHLIGHTS

- The adsorption mechanism of an O₂ molecule on defective PG is revealed.
- The calculated adsorption energies pointed for good sensing properties of PG.
- The defective PG lattice can present a degree of selectivity for O₂ sensing.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Oxygen adsorption
Penta-Graphene
Sensors
DFT
Improved Lennard-Jones

ABSTRACT

Penta-Graphene (PG) was theoretically proposed as a new carbon allotrope with a 2D structure. PG has revealed interesting gas sensing properties. Here, the structural and electronic properties of defective PG lattices interacting with an oxygen molecule were theoretically studied by employing density functional theory calculations. Results show that PG lattices with a sp^3 -like single-atom vacancy presented higher adsorption energy than the sp^2 -like one. Remarkably, PG lattices with a sp^3 -like defect presented a clear degree of selectivity for the molecule orientation by changing their bandgap configurations. Importantly, the adsorption energies were obtained using the improved Lennard-Jones (ILJ) potential.

1. Introduction

In the last two decades, the need for environmental, industrial, and biological monitoring of O₂ concentration has stimulated the growing interest in developing new oxygen sensor technologies [1–3]. Carbon-based 3D and 2D nanomaterials are known as suitable sensors of small molecules such as O₂, CO, NO, and NO₂ with the potential of monitoring low concentrations of these gases, presenting optimal response times [4–10]. Particularly, 2D structures of these nanomaterials have been both experimentally and theoretically studied regarding

their potential of acting as gas sensors, mostly due to their large surface area and high carrier mobility [11–13]. In this sense, it was reported recently that the electronic properties of 2D nanomaterials, such as graphene and MoS₂, are altered upon adsorption of small molecules [14,15].

Pristine graphene presents a stable sp^2 -like hybridization of carbon bonds and null bandgap [16–18]. These features make it inefficient for gas adsorption and, therefore, not suitable for developing gas sensor devices. On the other hand, Penta-Graphene (PG) – a new 2D carbon

* Corresponding author.

E-mail address: ribeirojr@unb.br (L.A. Ribeiro Júnior).

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138229>

Received 25 July 2020; Accepted 25 November 2020

Available online 28 November 2020

0009-2614/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

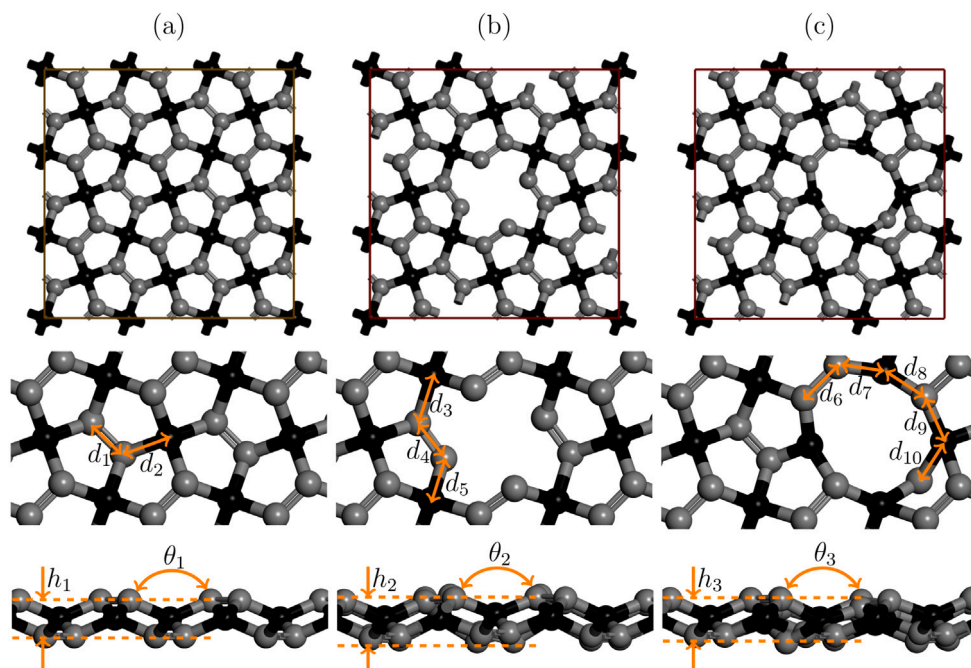


Fig. 1. Top panels: Schematic representation for the ground state configurations of (a) non-defective PG, (b) a PG lattice with monovacancy defect at a sp^3 -hybridized carbon atom, and (c) a PG lattice with monovacancy defect at a sp^2 -hybridized carbon atom. Middle panels: enlarged regions to highlight the lattice defects. Bottom panels: side view of the PG lattices. In the color scheme, the sp^3 -hybridized carbon atoms are the black spheres and sp^2 -hybridized carbon atoms are the gray ones. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

allotrope with a Cairo tessellation based lattice (pentagonal arrangement of atoms) [19,20] – was theoretically proposed as a structure that contains both sp^3 -like and sp^2 -like hybridizations of carbon bonds, which are more interesting when it comes to open new channels for the gas adsorption mechanism [21,22]. Due to the tetrahedral character of the sp^3 -like hybridization, the PG surface is not precisely flat, which suggests the existence of regions with a higher chance for the adsorption of molecules. This particular feature also broadens the options to use PG as an active layer in novel sensor prototypes [19]. Although PG has shown promising trends to develop gas sensor applications [23], due to its unavailability of synthesis, investigations in this direction are still scarce.

Some theoretical contributions in the literature, mostly based on the density functional theory (DFT) calculations, have investigated the adsorption mechanism of small molecules in PG [23,24,24–30]. Generally, the results have revealed the existence of substantial adsorption energies for the complex molecule/PG with moderate charge transfer for small molecules such as H_2O , H_2S , NH_3 , SO_2 , and NO [25]. When it comes to the adsorption mechanism of oxygen molecules on PG lattices, studies in the literature are very few [26]. It is well known that the presence of lattice defects is inevitable during the manufacturing process of nanomaterials [31–33]. In this sense, investigations that take into account the impact of single-atom vacancies on the interaction between small molecules and PG membranes can contribute to gain a broader understanding of the adsorption mechanism in systems with carbon-based active layers.

Herein, we employed DFT calculations to numerically study the effect of O_2 adsorption on the electronic and structural properties of PG lattices endowed of single-atom vacancies. Remarkably, our results point to the possibility of O_2 adsorption on PG at room temperature with reasonable adsorption energy, low recovering time, and a good degree of selectivity. The calculations performed here suggest that PG can be a promising candidate for the production of O_2 sensors and open a channel for the understanding of the adsorption mechanism of small molecules in carbon-based lattices.

2. Methodology

The structural and electronic properties of PG/ O_2 complexes were studied using the DMol³ module as implemented in Biovia Materials Studio software [34–36]. In all calculations, the Local Density Approximation (LDA) is considered employing the Perdew–Wang (PWC) functional with unrestricted spin (DNP), and a numerical basis set of atomic orbitals with polarized functions [37,38]. The BSSE correction is used through the counterpoise method, and the nuclei-valence electron interactions are represented by the inclusion of semi-core DFT pseudopotentials [39]. The K points in the Brillouin zone are considered within a $14 \times 14 \times 1$ Monkhorst–Pack mesh [40]. Ground state structures for the PG lattices, as presented in Fig. 1, are obtained by defining the following tolerances: 1×10^{-5} for the self-consistent field, 0.002 Ha/Å for maximum force, and 0.005 Å for maximum displacement. A 3×3 supercell with a vacuum space of 30 Å is used to model the interacting PG/ O_2 complexes. It is worthwhile to stress that this set of parameters was successfully used in other theoretical studies, where the adsorption of small molecules on the surface of nanostructures was also investigated [41–44].

In Fig. 1, the PG lattices contain sp^3 -hybridized carbon atoms (black spheres) and sp^2 -hybridized carbon atoms (gray spheres). Fig. 1(a) presents the ground state structure for a non-defective lattice (PG). Fig. 1(b) and (c) depict the ground state structures for PG lattices with a monovacancy defect at sp^3 -hybridized (PG@A) and sp^2 -hybridized carbon (PG@B) atoms, respectively. It is worthwhile to stress that these structures were studied very recently [27]. The structural parameters obtained here (highlighted in Fig. 1) are d (in-plane C–C distance), h (out-of-plane C–C distance), and θ (planarity degree). Their values are: $d_1 = 1.34$ Å, $d_2 = 1.54$ Å, $d_3 = 1.55$ Å, $d_4 = 1.33$ Å, $d_5 = 1.50$ Å, $d_6 = 1.37$ Å, $d_7 = 1.41$ Å, $d_8 = 1.45$ Å, $d_9 = 1.51$ Å, $d_{10} = 1.51$ Å, $h_1 = 0.039$ Å, $h_2 = 0.050$ Å, $h_3 = 0.047$ Å, $\theta_1 = 135.01^\circ$, $\theta_2 = 139.21^\circ$, and $\theta_3 = 137.63^\circ$. Importantly, these values are in good agreement with the ones reported in other theoretical studies in literature [23,27].

In our computational approach, the O_2 molecule is positioned parallel (O_2 -H) or perpendicular (O_2 -V) to the PG plane, at an initial

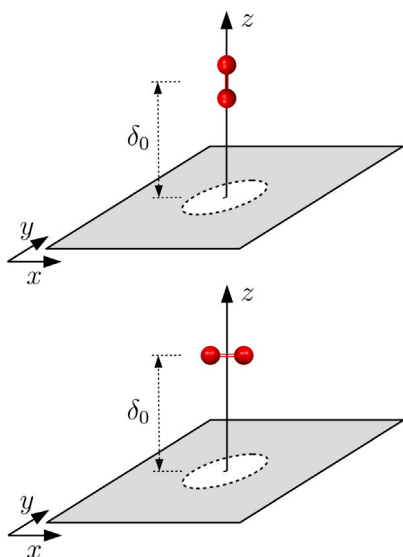


Fig. 2. Schematic representation of the computational approach (initial system configurations) used here to obtain the adsorption energy curves for the O_2 interaction with all the PG lattices presented in Fig. 1. The O_2 molecule is initially positioned 7 Å above the PG plane.

distance of 7.0 Å (see Fig. 2). The adsorption mechanism for these PG/ O_2 complexes was investigated considering six cases, where the O_2 molecule approaches the PG, PG@A, and PG@B surfaces, forming the following complexes: PG/ O_2 -H, PG/ O_2 -V, PG@A/ O_2 -H, PG@A/ O_2 -V, PG@B/ O_2 -H, and PG@B/ O_2 -V. In Fig. 2, δ_0 represents the distance between the centroids of the molecule and the PG lattice. By varying δ_0 , the O_2 moved towards the PG plane and we obtained adsorption energy (E_{ads}) curves using the expression: $E_{ads} = E_{(PG+O_2)} - E_{PG} - E_{O_2}$, where E_{PG} , E_{O_2} , and $E_{(PG+O_2)}$ are the total energies for isolated PG, isolated O_2 , and O_2 adsorbed on PG surface, respectively. For a more detailed description of the PG/ O_2 adsorption mechanism, the case of higher adsorption energy is further investigated through its electronic properties. This case was identified through the adsorption energy curves. These curves were fitted using the Improved Lennard-Jones (ILJ) equation [45].

3. Results

We begin our discussions by presenting the adsorption energy curves that were obtained using the protocol discussed above. Fig. 3 displays these curves and their related ILJ fitting [45]. In this figure, one can note that the interplay between the adsorption energy and the distance between O_2 and PG yields typical potential energy curves. The PG/ O_2 -H, PG/ O_2 -V, PG@B/ O_2 -H, and PG@B/ O_2 -V showed a physisorption mechanism since their curves do not present a clearly defined potential well. In these systems, the electronic properties of the adsorbent are slightly changed in the presence of an adsorbate (as discussed later). The obtained adsorption energies (ϵ parameter in Ref. [45]) and equilibrium distances (r_m) are presented in Table 1. These values for PG/ O_2 -H, PG/ O_2 -V, PG@B/ O_2 -H, and PG@B/ O_2 -V cases are similar to the ones obtained in other theoretical studies in which the adsorption of an oxygen molecule on pristine boron-nitride and graphene membranes were considered [46,47]. A different adsorption mechanism is obtained for PG lattices endowed with a sp^3 -type vacancy. In Fig. 3, one can note that the PG@A/ O_2 -H e PG@A/ O_2 -V cases present higher reactivity (or higher adsorption energies) than the other cases. The adsorption energy for the PG@A/ O_2 -H case is, at least, twice higher than all the other cases. Particularly, the adsorption process in PG@A/ O_2 -H system denotes a chemisorption mechanism,

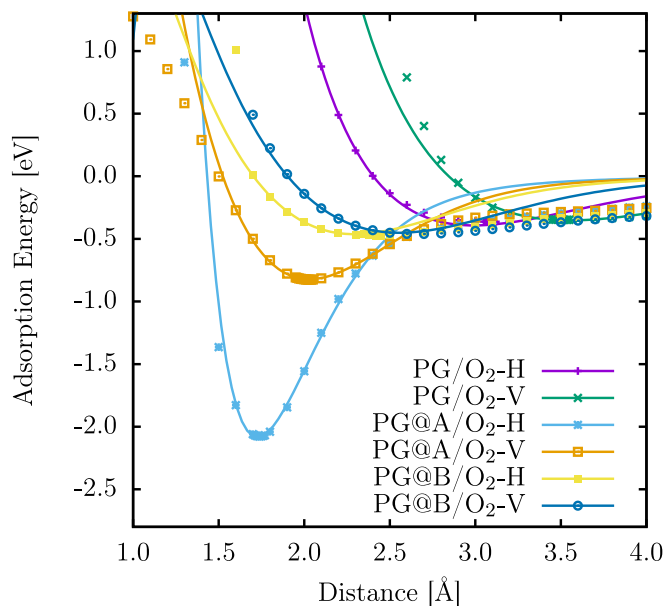


Fig. 3. Adsorption energy curves for all the PG/ O_2 complexes studied here. The curves were fitted using the ILJ equation [45]. The initial configurations are illustrated in Fig. 2.

Table 1

Calculated adsorption energies ϵ and equilibrium distances r_m from the curve fitting presented in Fig. 3, which was performed through the ILJ equation [45].

System	ϵ [eV]	r_m [Å]
PG/ O_2 -H	0.39	2.99
PG/ O_2 -V	0.35	3.55
PG@A/ O_2 -H	2.08	1.72
PG@A/ O_2 -V	0.82	2.03
PG@B/ O_2 -H	0.46	2.29
PG@B/ O_2 -V	-0.53	2.55

and the electronic properties of the PG are affected by its interaction with the O_2 molecule, as it will be discussed later. In contrast with the PG and PG@B cases, the PG@A/ O_2 -H e PG@A/ O_2 -V curves present a potential well. The vertical orientation of the O_2 molecule, regarding the PG plane, leads the two oxygen atoms to interact almost in the same fashion with the PG@A sheet. This trend is not observed in the PG@A/ O_2 -V case in which only one of the oxygen atoms is positioned close to the PG@A surface. Moreover, in the PG@A lattice, the atoms within the defective region are closer to each other than in the PG@B one. This feature is due to a tendency of the carbon atoms in forming new bonds in the vicinity of the vacancy, which reduces the area of the defective region and increases the electrostatic potential.

To obtain an extended description of the adsorption energies of the O_2 /PG complexes studied here, we show in Fig. 4 the adsorption energy maps for the minimum energy configurations in the PG@A/ O_2 -V (Fig. 4(a)) and PG@A/ O_2 -H (Fig. 4(b)) cases. These maps were obtained by varying the position of the O_2 molecule (with a step of 0.5 Å) in the x and y directions of the PG surface. The main conclusions hold and the depth well of the O_2 /PG interactions are still the same shown in the potential energy curves (see Fig. 3). The O_2 /PG interaction energies in the regions without a lattice defect are considerably lower than the ones within/nearby the vacancy.

Now, we analyze the recovering time (τ) [48] – that corresponds to the transient time in which the molecule adsorption takes place – for the systems with better adsorption performances (PG@A/ O_2 -H e PG@A/ O_2 -V). The recovering time is calculated as $\tau = 1/\nu \times \exp(-E_{ads}/k_B T)$, where ν is the molecule oscillation frequency (10^{12} s^{-1} [49]), k_B is the Boltzmann constant, and T the temperature (298 K).

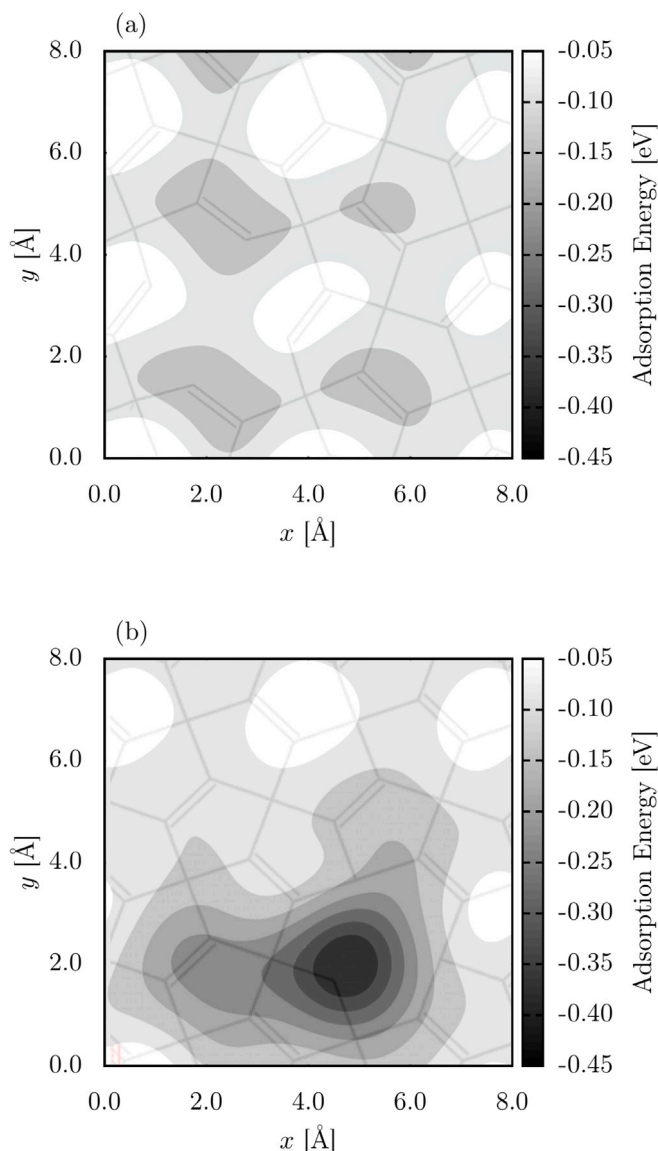


Fig. 4. Adsorption energy maps for the minimum energy configurations in the (a) PG@A/O₂-H and (b) PG@A/O₂-V cases.

In Fig. 5, the recovering time values for PG@A/O₂-H and PG@A/O₂-V adsorption energy curves are presented in the color palette. In this way, one can note that the recovering time varies from 0.5 ps up to 2.5 ps. For the lowest absorption energy (PG@A/O₂-H case) $\tau = 2.31$ ps whereas for the PG@A/O₂-V one, the highest recovering time is about 1.5 ps. It is worthwhile to stress that the transient times obtained for the O₂ adsorption in the PG@A lattice are large enough to realize the interaction between them, which changes the electronic properties of the PG (as discussed below), before the molecule diffusion.

The electronic band structures for the systems investigated here are presented in Fig. 6. The left-most panel illustrates that the non-defective PG presents a quasi-direct bandgap of about 2.35 eV, which is in good agreement with the values reported in the Refs. [19,23,30]. As expected, the inclusion of a single-atom vacancy leads to the appearance of energy levels within the bandgap. Similar band structure signatures for the PG@A and PG@B cases were reported in other DFT-based studies [30]. Upon adsorption, the valence and conduction bands of non-defective PG suffer an energy shifting (about -1.1 eV) for the PG/O₂-H and PG/O₂-V cases, preserving the initial PG bandgap value, and a flat midgap level (the O₂ energy level) appears nearby

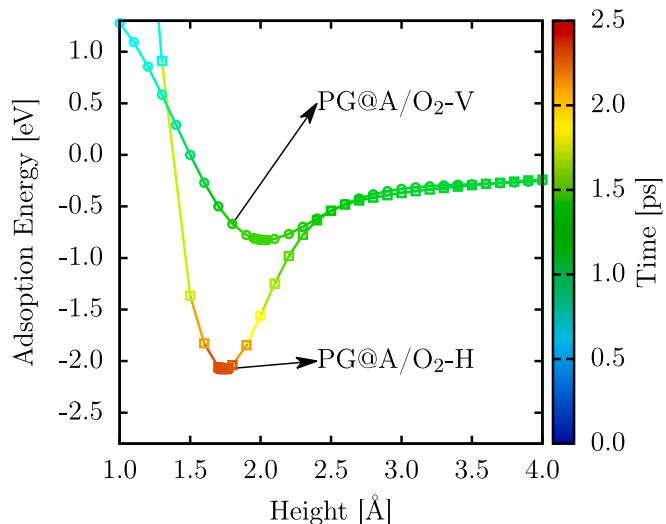


Fig. 5. Recovering time values for PG@A/O₂-H and PG@A/O₂-V adsorption energy curves, depicted in Fig. 3. The recovering time values are presented in the color palette. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the Fermi level. These small changes in the bandgap configuration for the non-defective PG/O₂-H and PG/O₂-V systems, and their related low values of absorption energy, denote that this kind of PG lattice is not a useful nanostructure when it comes to gas sensing applications. This trend was also reported for the graphene case [46,47]. The four right-most panels (PG@A/O₂-H, PG@A/O₂-V, PG@B/O₂-H, PG@B/O₂-V) show that electronic band structure of defective PG lattices upon O₂ adsorption are substantially impacted. As discussed above, these cases have presented higher adsorption energies. Their bandgap configurations show the following common trend: upon adsorption, the bandgap value is slightly decreased and some flat midgap levels are formed. The PG@B/O₂ band structures are insensitive to the O₂ orientation regarding the PG plane whereas the PG@A/O₂ ones show changes in their configuration (i.e., PG@A lattice present a degree of selectivity).

Finally, we analyze the electrostatic potential over the structure as well as the Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) configurations only for the of better adsorption performance (PG@A/O₂). The top and bottom panels of Fig. 7 illustrate, respectively, the HOMO and LUMO orbitals and the electronic potential. The PG@A/O₂-H shows the better reactivity among all the systems, once the O₂ molecule has a considerable degree of electronegativity while the PG@A lattice presents an excess of non-bonding electrons in the vicinity of the vacancy (*sp*³-like single-atom vacancy). This feature is illustrated by the electrostatic potential results, as shown in the bottom panels of Fig. 7. The HOMO (green spots) and LUMO (pink spots) changed their localization upon the O₂ adsorption, as can be seen in the top panels of Fig. 7. Notably, in the PG@A/O₂-H, part of the O₂ HOMO/LUMO orbital is delocalized on the PG surface. In this delocalization pattern, overlapping between the O₂ and PG@A orbitals takes place, which considerably enhances the interaction between. This orbitals overlapping is the main responsible in promoting the higher adsorption energy values and, consequently, the higher recovering time and changes in the electronic band structure discussed above (Figs. 5 and 6, respectively). It is worthwhile to stress that in the PG@B cases (*sp*²-like single-atom vacancy) the bond reconstructions (see Fig. 1) substantially diminishes the number of non-bonding electrons in the vicinity of the vacancy. Due to this reason, the PG@B cases presented lower adsorption energies when contrasted to the PG@A ones.

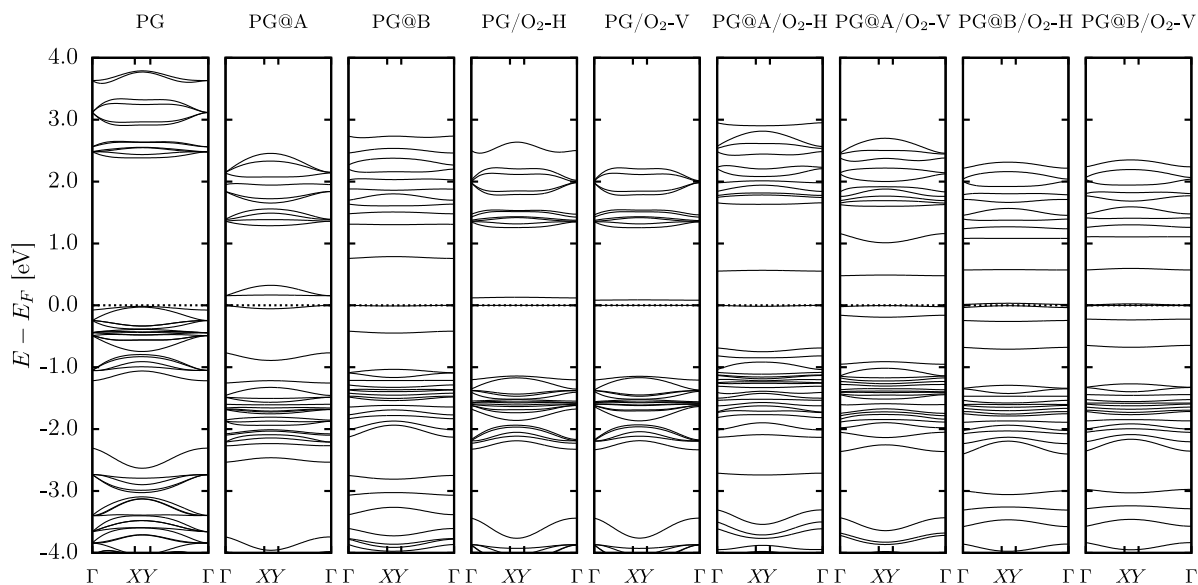


Fig. 6. Electronic band structures for the systems investigated.

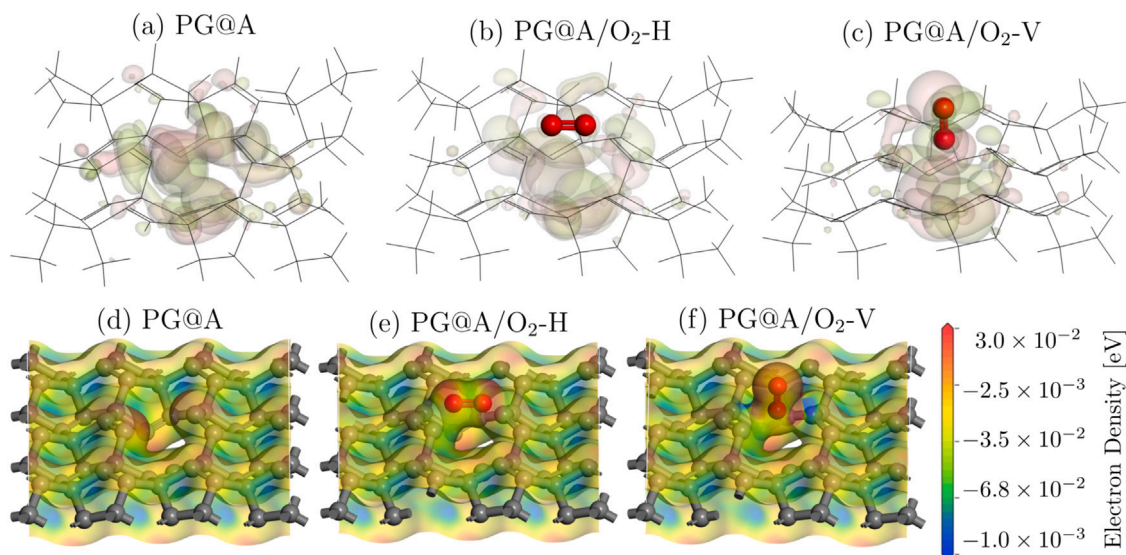


Fig. 7. (top panels) Electrostatic potential over the structure and (bottom panels) the Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) and Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) configurations for the case of higher adsorption energy (PG@A/O₂). In the color scheme for the top panels, the HOMO and LUMO orbitals are represented by the green and pink spots, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

4. Conclusions

In summary, we carried out DFT calculations to investigate the O₂ adsorption mechanism on the surface of PG lattices endowed of single-atom vacancies. In our computational approach, the O₂ molecule is positioned parallel (O₂-H) or perpendicular (O₂-V) to the PG plane, at an initial distance of 7.0 Å. The adsorption mechanism for these PG/O₂ complexes was investigated considering six cases, where the O₂ molecule approaches the PG, PG@A (defect created by removing a carbon atom with sp² hybridization), and PG@B (defect created by removing a carbon atom with sp³ hybridization) surfaces, forming the following complexes: PG/O₂-H, PG/O₂-V, PG@A/O₂-H, PG@A/O₂-V, PG@B/O₂-H, and PG@B/O₂-V. For a more detailed description of the PG/O₂ adsorption mechanism, the case of higher adsorption energy is further investigated through its electronic properties. This case was identified through the adsorption energy curves and maps. The curves were fitted using the Improved Lennard-Jones (ILJ) equation [45].

By employing the computational protocol discussed above, our results have revealed that the relationship between the adsorption energy and the distance between O₂ and PG yields typical potential energy curves. The PG/O₂-H, PG/O₂-V, PG@B/O₂-H, and PG@B/O₂-V showed a physisorption mechanism. On the other hand, the PG@A/O₂-H and PG@A/O₂-V cases present higher reactivity. The adsorption energy for the PG@A/O₂-H case is, at least, twice higher than all the other cases. Particularly, the adsorption process in PG@A/O₂-H stands for a chemisorption mechanism. The recovering time values for PG@A/O₂-H and PG@A/O₂-V adsorption energy curves varied from 0.5 ps up to 2.5 ps. For the lowest adsorption energy (PG@A/O₂-H case) $\tau = 2.31$ ps whereas for the PG@A/O₂-V one, the highest recovering time is about 1.5 ps. These transient times were large enough to realize the interaction between O₂ and PG@A and they have allowed changes in the electronic properties of the PG@A lattice. The electronic band structure of defective PG lattices upon O₂ adsorption is substantially impacted. Their bandgap configurations show the following common trend: upon adsorption, the bandgap value is slightly decreased and

some flat midgap levels are formed. The PG@B/O₂ band structures are insensitive to the O₂ orientation regarding the PG plane whereas the PG@A/O₂ ones show changes in their configuration, by presenting a degree of selectivity.

In the PG@A/O₂-H, part of the O₂ HOMO/LUMO orbital is delocalized on the PG surface and overlapping between the O₂ and PG@A orbitals is observed, which considerably enhances the interaction between. This overlapping trend is the main responsible in promoting the higher adsorption energy values and, consequently, the higher recovering time and changes in the electronic band structure for the PG@A/O₂-H case.

We consider as a limitation of our approach the low number of O₂ orientations concerning the PG surface. For sure, a larger number of these orientations can better describe the adsorption energy surfaces for the O₂/PG complexes. We restricted our simulations to the cases presented above to reduce their computational cost, which can increase substantially when more degrees of freedom for the molecule orientation are allowed. The O₂ atmosphere forces the fast degradation (oxidation) of the nanostructure, which makes it difficult for the analysis and the comparison of the PG electronic structure before and after the O₂ adsorption. Moreover, an increase in the number of O₂ molecules also leads to an increasing in the computational cost to conclude the simulations. The nanostructure has periodic boundary conditions. In this way, the dimensions of the nanostructure are not a problem. Some theoretical studies in the literature showed that the presence of substitutional doping sites can enhance the sensing properties of carbon-based nanostructures [29,30]. The shapes of the graphene allotrope membranes are related to the sp² or sp³-like hybridization of carbon atoms. Our results suggested that hybridization is an important issue that should be considered to design carbon-based nanostructured sensors.

CRedit authorship contribution statement

Kleuton A. Lopes Lima: Data curation, Formal analysis, Methodology, Writing - original draft. **Marcelo L. Pereira Júnior:** Data curation, Formal analysis, Methodology, Writing - original draft. **Fábio F. Monteiro:** Data curation, Formal analysis, Methodology, Writing - original draft. **Luiz F. Roncaratti:** Conceptualization, Supervision, Funding acquisition, Writing - review & editing. **Luiz A. Ribeiro Júnior:** Conceptualization, Supervision, Funding acquisition, Writing - review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support from Brazilian Research Councils CNPq, CAPES, and FAPDF and CENAPAD-SP for providing the computational facilities. L.A.R.J. gratefully acknowledges, respectively, the financial support from FAP-DF, Brazil and CNPq grants 00193.0000248/2019-32 and 302236/2018-0. L.A.R.J. gratefully acknowledges the financial support from DPI/DIRPE/UnB, Brazil (Edital DPI/DPG 03/2020) grant 23106.057541/2020-89 and from IFD/UnB, Brazil (Edital 01/2020) grant 23106.090790/2020-86.

References

- [1] Daniel S. Tyson, Jason Bialecki, Felix N. Castellano, Ruthenium (II) complex with a notably longexcited state lifetime, *Chem. Commun.* 1 (23) (2000) 2355–2356.
- [2] Gongming Wang, Yichuan Ling, Yat Li, Oxygen-deficient metal oxide nanostructures for photoelectrochemical water oxidation and other applications, *Nanoscale* 4 (21) (2012) 6682–6691.
- [3] Marc-Antoine Stoeckel, Marco Gobbi, Sara Bonacchi, Fabiola Liscio, Laura Ferlauto, Emanuele Orgiu, Paolo Samori, Reversible, fast, and wide-range oxygen sensor based on nanostructured organometal halide perovskite, *Adv. Mater.* 29 (38) (2017) 1702469.
- [4] O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeters, Adsorption of h₂o, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study, *Phys. Rev. B* 77 (12) (2008) 125416.
- [5] Fredrik Schedin, Andrei Konstantinovich Geim, Sergei Vladimirovich Morozov, EW Hill, Peter Blake, MI Katsnelson, Kostya Sergeevich Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nat. Mater.* 6 (9) (2007) 652–655.
- [6] Wei Hu, Nan Xia, Xiaojun Wu, Zhenyu Li, Jinlong Yang, Silicene as a highly sensitive molecule sensor for NH₃, NO and NO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (15) (2014) 6957–6962.
- [7] Wenjing Yuan, Anran Liu, Liang Huang, Chun Li, Gaoquan Shi, High-performance NO₂ sensors based on chemically modified graphene, *Adv. Mater.* 25 (5) (2013) 766–771.
- [8] Lu Bai, Zhen Zhou, Computational study of B- or N-doped single-walled carbon nanotubes as NH₃ and NO₂ sensors, *Carbon* 45 (10) (2007) 2105–2110.
- [9] yacheslav O. Khavrus, Hartmut Vinzelberg, Joachim Schumann, Albrecht Leonhardt, Steffen Oswald, Bernd Büchner, On the potential of long carbon nanotube forest for sensing gases and vapors, *Phys. E* 43 (6) (2011) 1199–1207.
- [10] Hubert Valencia, Adrià Gil, Gilles Frapper, Trends in the adsorption of 3d transition metal atoms onto graphene and nanotube surfaces: A DFT study and molecular orbital analysis, *J. Phys. Chem. C* 114 (33) (2010) 14141–14153.
- [11] Xianping Chen, Cell K.Y. Wong, Cadmus A. Yuan, Guoqi Zhang, Nanowire-based gas sensors, *Sensors Actuators B* 177 (2013) 178–195.
- [12] Zhen Zhu, David Tománek, Semiconducting layered blue phosphorus: a computational study, *Phys. Rev. Lett.* 112 (17) (2014) 176802.
- [13] Rui-Shen Meng, Miao Cai, Jun-Ke Jiang, Qiu-Hua Liang, Xiang Sun, Qun Yang, Chun-Jian Tan, Xian-Ping Chen, First principles investigation of small molecules adsorption on antimonene, *IEEE Electron Device Lett.* 38 (1) (2016) 134–137.
- [14] Byungjin Cho, Myung Gwan Hahm, Minseok Choi, Jongwon Yoon, Ah Ra Kim, Young-Joo Lee, Sung-Gyu Park, Jung-Dae Kwon, Chang Su Kim, Myungkwan Song, et al., Charge-transfer-based gas sensing using atomic-layer mos₂, *Sci. Rep.* 5 (2015) 8052.
- [15] Jian Zhen Ou, Wanyin Ge, Benjamin Carey, Torben Daeneke, Asaf Rotbart, Wei Shan, Yichao Wang, Zhengqian Fu, Adam F Chrimes, Wojtek Wlodarski, et al., Physisorption-based charge transfer in two-dimensional sns₂ for selective and reversible NO₂ gas sensing, *ACS Nano* 9 (10) (2015) 10313–10323.
- [16] P Blake, EW Hill, AH Castro Neto, KS Novoselov, D Jiang, R Yang, TJ Booth, AK Geim, Making graphene visible, *Appl. Phys. Lett.* 91 (6) (2007) 063124.
- [17] Rahul Raveendran Nair, Peter Blake, Alexander N Grigorenko, Konstantin S Novoselov, Tim J Booth, Tobias Stauber, Nuno MR Peres, Andre K Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science* 320 (5881) (2008) 1308.
- [18] AH Castro Neto, Francisco Guinea, Nuno MR Peres, Kostya S Novoselov, Andre K Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Modern Phys.* 81 (1) (2009) 109.
- [19] Zhang Shunhong, Zhou Jian, Wang Qian, Chen Xiaoshuang, Kawazoe Yoshiyuki, Jena Puru, Penta-graphene: A new carbon allotrope, *Radio Electron. Nanosyst. Inform. Technology.* 7 (2) (2015).
- [20] Christopher P. Ewels, Xavier Rocquefelte, Harold W. Kroto, Mark J. Rayson, Patrick R. Briddon, Malcolm I. Heggie, Predicting experimentally stable allotropes: Instability of penta-graphene, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112 (51) (2015) 15609–15612.
- [21] E.M. Stuve, R.J. Madix, Use of the .pi..sigma. parameter for characterization of rehybridization upon adsorption on metal surfaces, *J. Phys. Chem.* 89 (15) (1985) 3183–3185.
- [22] FL Coffman, R Cao, PA Pianetta, S Kapoor, M Kelly, LJ Terminello, Near-edge x-ray absorption of carbon materials for determining bond hybridization in mixed sp₂/sp₃ bonded materials, *Appl. Phys. Lett.* 69 (4) (1996) 568–570.
- [23] Hongbo Qin, Chuang Feng, Xinghe Luan, Daoguo Yang, First-principles investigation of adsorption behaviors of small molecules on penta-graphene, *Nanoscale Res. Lett.* 13 (1) (2018) 1–7.
- [24] Dachang Chen, Xiaoxing Zhang, Ju Tang, Hao Cui, Zhenwei Chen, Yi Li, Different doping of penta-graphene as adsorbent and gas sensing material for scavenging and detecting SF₆ decomposed species, *Sustainable Materials and Technologies* 21 (2019) e00100.
- [25] Meng-Qi Cheng, Qing Chen, Ke Yang, Wei-Qing Huang, Wang-Yu Hu, Gui-Fang Huang, Penta-graphene as a potential gas sensor for NO_x detection, *Nanoscale Res. Lett.* 14 (1) (2019) 306.

- [26] Lin Li, Kaixuan Jin, Chunyan Du, Xiaojie Liu, The effect of oxidation on the electronic properties of penta-graphene: first-principles calculation, *RSC Adv.* 9 (15) (2019) 8253–8261.
- [27] Aaditya Manjanath, Chao-Ping Hsu, Yoshiyuki Kawazoe, Tuning the electronic and magnetic properties of pentagraphene through the c_1 vacancy, *2D Mater.* (2020).
- [28] Tran Yen Mi, Dang Minh Triet, Nguyen Thanh Tien, Adsorption of gas molecules on penta-graphene nanoribbon and its implication for nanoscale gas sensor, *Phys. Open* 2 (2020) 100014.
- [29] C. Feng, X. Luan, P. Zhang, J. Xiao, D. Yang, H. Qin, A first-principle study of the adsorption behavior of NO gas molecules on pristine and al-doped penta-graphene, in: 2017 18th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT), 2017, pp. 1138–1142.
- [30] John Isaac G. Enriquez, Al Rey C. Villagracia, Hydrogen adsorption on pristine, defected, and 3d-block transition metal-doped penta-graphene, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (28) (2016) 12157–12166.
- [31] Landong Li, Junqing Yan, Tuo Wang, Zhi-Jian Zhao, Jian Zhang, Jinlong Gong, Najia Guan, Sub-10 nm rutile titanium dioxide nanoparticles for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production, *Nat. Commun.* 6 (1) (2015) 1–10.
- [32] Jaison Jeevanandam, Ahmed Barhoum, Yen S Chan, Alain Dufresne, Michael K Danquah, Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations, *Beilstein J. Nanotechnol.* 9 (1) (2018) 1050–1074.
- [33] Imali A. Mudunkotuwa, Vicki H. Grassian, The devil is in the details (or the surface): impact of surface structure and surface energetics on understanding the behavior of nanomaterials in the environment, *J. Environ. Monit.* 13 (5) (2011) 1135–1144.
- [34] B. Delley, An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, *J. Chem. Phys.* 92 (1) (1990) 508–517.
- [35] B. Delley, From molecules to solids with the $dmol_3$ approach, *J. Chem. Phys.* 113 (18) (2000) 7756–7764.
- [36] Jan Andzelm, Christoph Kölmel, Andreas Klamt, Incorporation of solvent effects into density functional calculations of molecular energies and geometries, *J. Chem. Phys.* 103 (21) (1995) 9312–9320.
- [37] John P. Perdew, Yue Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* 45 (23) (1992) 13244.
- [38] Walter Kohn, Lu Jeu Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (4A) (1965) A1133.
- [39] B. Delley, Hardness conserving semilocal pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 155125.
- [40] Hendrik J. Monkhorst, James D. Pack, Special points for brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
- [41] Kleuton Antunes Lopes Lima, Wiliam Ferreira da Cunha, Fábio Ferreira Monteiro, Marcelo Lopes Pereira Jr, Luiz Antonio Ribeiro Jr, Adsorption of carbon dioxide and ammonia in transition metal-doped boron nitride nanotubes, *J. Mol. Model.* 25 (2019).
- [42] Edson Nunes Costa Paura, Wiliam F. da Cunha, Pedro H. de Oliveira Neto, Geraldo M. e Silva, Joao B.L. Martins, Ricardo Gargano, Vibrational and electronic structure analysis of a carbon dioxide interaction with functionalized single-walled carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. A* 117 (13) (2013) 2854–2861, PMID: 23425025.
- [43] Edson N.C. Paura, Wiliam F. da Cunha, João Batista Lopes Martins, Geraldo Magela e Silva, Luiz F. Roncaratti, Ricardo Gargano, Carbon dioxide adsorption on doped boron nitride nanotubes, *RSC Adv.* 4 (2014) 28249–28258.
- [44] Igo T. Lima, Ricardo Gargano, Silvette Guerini, Edson N.C. Paura, A theoretical study of adsorbed non-metallic atoms on magnesium chloride monolayers, *New J. Chem.* 43 (2019) 7778–7783.
- [45] Fernando Pirani, Simona Brizi, Luiz F. Roncaratti, Piergiorgio Casavecchia, David Cappelletti, Franco Vecchiocattivi, Yond the lennard-jones model: a simple and accurate potential function probed by high resolution scattering data useful for molecular dynamics simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 5489–5503.
- [46] H.J. Yan, B. Xu, S.Q. Shi, C.Y. Ouyang, First-principles study of the oxygen adsorption and dissociation on graphene and nitrogen doped graphene for li-air batteries, *J. Appl. Phys.* 112 (10) (2012) 104316.
- [47] Qiao Sun, Caixia Sun, Aijun Du, Shixue Dou, Zhen Li, In-plane graphene/boron-nitride heterostructures as an efficient metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *Nanoscale* 8 (2016) 14084–14091.
- [48] Kriengkri Timsorn, Chatchawal Wongchoosuk, Adsorption of NO₂, HCN, HCHO and CO on pristine and amine functionalized boron nitride nanotubes by self-consistent charge density functional tight-binding method, *Mater. Res. Express* 7 (5) (2020) 055005.
- [49] Shu Peng, Kyeongjae Cho, Pengfei Qi, Hongjie Dai, Ab initio study of CNT NO₂ gas sensor, *Chem. Phys. Lett.* 387 (4) (2004) 271–276.