

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS - DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Willams Rodrigo Quispe Urure

A adsorção de H<sub>2</sub> em estruturas de  $\gamma$ -grafidino decoradas com metais alcalinos sob temperatura: Uma abordagem computacional

Juiz de Fora

2025

**Willams Rodrigo Quispe Urure**

**A adsorção de H<sub>2</sub> em estruturas de  $\gamma$ -grafidino decoradas com metais alcalinos sob temperatura: Uma abordagem computacional**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Fernando Sato

Juiz de Fora

2025

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração  
automática da Biblioteca Universitária da UFJF,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Urure, Willams Rodrigo Quispe .

A adsorção de H<sub>2</sub> em estruturas de gamma-grafidino decoradas  
com metais alcalinos sob temperatura: Uma abordagem  
computacional / Willams Rodrigo Quispe Urure. -- 2025.

97 f.

Orientador: Fernando Sato

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz  
de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação  
em Física, 2025.

1. Grafidino. 2. Armazenamento de hidrogênio. 3. Simulação  
computacional. I. Sato, Fernando, orient. II. Título.

**Williams Rodrigo Quispe Urure**

A adsorção de H<sub>2</sub> em estruturas de γ-grafidino decoradas com metais alcalinos sob temperatura: Uma abordagem computacional

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 26 de setembro de 2025.

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Dr. Fernando Sato - Orientador**

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

**Prof. Dr. Nei Marçal**

Universidade Estadual do Rio Grande do Sul (UERGS)

**Profa. Dra. Ana Claudia Monteiro Carvalho**

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

Juiz de Fora, 23/09/2025.



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Sato, Servidor(a)**, em 26/09/2025, às 12:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ana Cláudia Monteiro Carvalho, Professor(a)**, em 26/09/2025, às 12:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **NEI MARCAL, Usuário Externo**, em 26/09/2025, às 13:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf ([www2.ufjf.br/SEI](http://www2.ufjf.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **2634227** e o código CRC **38E19102**.

Dedico este trabalho à minha família: ao meu pai, **Angelino**, que foi minha inspiração, força e perseverança; à minha mãe, **Marcelina**, que foi minha fonte de apoio emocional e sempre me orientou com seus conselhos; aos meus irmãos, **Ronald**, exemplo de excelência e sabedoria, e **Roger**, exemplo de disciplina e tenacidade; e a **Deus**, pela oportunidade e pela guia em meus sonhos.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão ao **Prof. Dr. Fernando Sato**, meu orientador, pelos conselhos, pela orientação e por me incentivar a não desistir em momentos desafiadores; aos professores do **Programa de Pós-Graduação em Física** pelas disciplinas ministradas, orientações e apoio durante o meu mestrado; à **Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Cláudia Monteiro de Carvalho** e ao **Prof. Dr. Nei Marçal**, membros da banca examinadora, pelo interesse e atenção dedicados a esta pesquisa, estendendo meus agradecimentos também aos membros da banca examinadora suplentes: **Prof. Dr. Pablo Zimmermann Couza**, **Prof. Dr. Alexandre Fontes da Fonseca** e **Prof. Dr. Pedro Alves da Silva Autretos**, pela disponibilidade e contribuição; à minha família, amigos e colegas, especialmente aos membros do **Grupo de Física da Matéria Condensada (GFMC)**, pelo apoio, incentivo, companheirismo e troca de conhecimento; a **Deus**, pela sabedoria, força e orientação em todos os momentos; e às agências de fomento à pesquisa **CNPq**, **CAPES**, **FAPEMIG** e **FINEP**, pelo apoio financeiro fundamental para a realização deste trabalho.

“Nada se descobre sem primeiro perguntar por quê.”  
(ARISTÓTELES, s.d.).

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo investigar, por meio de simulações computacionais, o armazenamento de moléculas de H<sub>2</sub> em estruturas bidimensionais de  $\gamma$ -grafidino, tanto na sua forma pura quanto decoradas com metais alcalinos. Para isso, foram realizadas simulações baseadas na teoria do funcional da densidade *Tight-Binding* (DFTB), visando compreender os mecanismos de adsorção, a estabilidade térmica e a dessorção, incluindo o estudo de dinâmica molecular. As análises incluíram a avaliação da energia de adsorção e da temperatura de dessorção. Utilizou-se dinâmica molecular em baixa temperatura como ferramenta para o refinamento da otimização e com rampa de aquecimento para estimar a temperatura de dessorção. Os resultados indicaram que a funcionalização com metais alcalinos, embora reduza a capacidade gravimétrica de adsorção de H<sub>2</sub>, mantém a estabilidade estrutural. Contudo, aumenta significativamente a temperatura de dessorção, o que representa uma melhora importante para a aplicação prática, pois uma maior estabilidade térmica garante um controle mais seguro e eficiente sobre a liberação do hidrogênio armazenado. Adicionalmente, foram observadas alterações relevantes no perfil de adsorção, sugerindo potencial para aplicações em sistemas de armazenamento de energia. Conclui-se que as estruturas estudadas apresentam características promissoras para tecnologias de armazenamento de hidrogênio, destacando-se pela melhora na estabilidade térmica de dessorção. Trabalhos futuros podem explorar grafidinos funcionalizados com outros elementos decoradores e a adsorção de diferentes moléculas, visando ampliar a aplicabilidade do material.

**Palavras-chave:** Grafidino. Armazenamento de hidrogênio. Simulação computacional.

## ABSTRACT

This work aims to investigate, through computational simulations, the study of H<sub>2</sub> adsorption on  $\gamma$ -graphidine structures decorated with alkaline metals. Therefore, simulations based on Density Functional Tight-Binding Theory (DFTB) were performed to understand the adsorption mechanisms, thermal stability, and desorption, including molecular dynamics. The analyses included evaluating the adsorption energy and desorption temperature. Low-temperature molecular dynamics was used as a method for refining the optimization, and a heating method was used to estimate the desorption temperature. The results indicated that functionalization with alkaline metals, although reducing the gravimetric capacity for the adsorption of H<sub>2</sub>, maintains structural stability. However, it significantly increases the desorption temperature, which represents an important improvement for practical application, as greater temperature stability ensures safer and more efficient control over the release of stored hydrogen. Additionally, significant changes in the adsorption profile were observed, suggesting potential for applications in energy storage systems. It is concluded that the studied structures present promising characteristics for hydrogen storage technologies, notably improved desorption temperature stability. Future work may explore the graphdiyne functionalized with other decorative elements and the adsorption of different molecules, aiming to expand the material's applicability.

Keywords: Graphdiyne. Hydrogen storage. Computer simulation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura histórica do uso dos combustíveis e a evolução das máquinas	17
Figura 2 – Formas de armazenamento do hidrogênio.	23
Figura 3 – a) Estrutura cristalina de grafeno com uma célula unitária de dois átomos de carbono. b) Lados da célula. c) Ângulos entre os eixos.	26
Figura 4 – Exemplos de nanoestruturas baseadas em carbono.	32
Figura 5 – Célula unitária de $\gamma$ -grafinos com diferentes números de triplas. a) Grafino com uma tripla. b) com duas triplas (Grafidino), c) com três triplas (Grafitrino), d) Quatro triplas (Grafiquatridino).	33
Figura 6 – Estrutura de a) $\alpha$ -Grafino. b) $\beta$ -grafino. c) 6,6,12 grafino, em que o número indica o padrão de anéis de carbono presentes na estrutura.	34
Figura 7 – Estrutura de $\gamma$ -grafidino com as vacâncias V1 e V2, a) Célula unitária. b) Supercélula 2x2. c) Supercélula 3x3.	35
Figura 8 – Algoritmo do DFTB	39
Figura 9 – Fluxo de etapas do algoritmo SCC (Self-Consistent Charge) aplicado à convergência de carga.	43
Figura 10 – Funcionamento da simulação de Dinâmica Molecular via DFTB com controle de temperatura.	51
Figura 11 – Etapas da Metodologia do desenvolvimento da pesquisa.	52
Figura 12 – Estruturas do $\gamma$ -grafidino com supercélula 2×2: a) configuração não decorada; b) decorada com metal alcalino na vacância V1; c) decorada nas vacâncias V1 e V2.	54
Figura 13 – Posicionamento da direção das moléculas de H <sub>2</sub> adsorvidas sobre o $\gamma$ -grafidino com supercélula 2×2, nas configurações: a) horizontal; b) vertical; c) aleatória.	55
Figura 14 – Posicionamento das moléculas de H <sub>2</sub> sobre o sistema $\gamma$ -grafidino + Na + Na: a) monocamada, com adsorção apenas na superfície superior; b) bicamada, com adsorção nas superfícies superior e inferior.	56
Figura 15 – Adsorção H <sub>2</sub> sobre $\gamma$ -grafidino+Na+Na colocando em evidencia os raios de Van der Waals.	58
Figura 16 – Distribuição da monocamada de H <sub>2</sub> no ponto de saturação máxima sobre as estruturas: a) $\gamma$ -grafino; b) $\gamma$ -grafidino; c) $\gamma$ -graftirino; d) $\gamma$ -grafiquatrizino.	61
Figura 17 – Perfis de energia de adsorção média e temperatura de dessorção com monocamada de H <sub>2</sub> para estrutura: a) e b) $\gamma$ -grafino; c) e d) $\gamma$ -grafidino; e) e f) $\gamma$ -graftirino; g) e h) $\gamma$ -grafiquatrizino.	63
Figura 18 – Perfis de energia de adsorção média e temperatura de dessorção com bicamada de H <sub>2</sub> para estrutura: a) e b) $\gamma$ -grafino; c) e d) $\gamma$ -grafidino; e) e f) $\gamma$ -graftirino; g) e h) $\gamma$ -grafiquatrizino.	65



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Raios de van der Waals dos elementos considerados nesta dissertação.	28
Tabela 2 – Energia de formação das estruturas de $\gamma$ -grafinos em diferentes tamanhos de supercélulas.	60
Tabela 3 – Valores de peso gravimétrico calculados para estruturas de $\gamma$ -grafinos com adsorção de H <sub>2</sub> em monocamada e bicamada, utilizando supercélulas 2×2.	62
Tabela 4 – Energias de formação dos $\gamma$ -grafidinos decorados com (K, Na, Li)	66
Tabela 5 – Peso gravimétrico das estruturas com a saturação máxima de H <sub>2</sub> .	76
Tabela 6 – Vectores de rede de diferentes $\gamma$ -grafinos funcionalizados com metais alcalinos.	95

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
MOFs	Estruturas Metal-Orgânicas ( <i>Metal-Organic Frameworks</i> )
CNTs	Nanotubos de Carbono ( <i>Carbon Nanotubes</i> )
VSEPR	Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência ( <i>Valence Shell Electron Pair Repulsion</i> )
DFT	Teoria do Funcional da Densidade ( <i>Density Functional Theory</i> )
DFTB+	Aproximação por Ligação Forte baseada na DFT ( <i>Density Functional Tight Binding</i> )
COFs	Estruturas Orgânicas Covalentes ( <i>Covalent Organic Frameworks</i> )
TMDC	Monocamadas de Dissulfetos de Metais de Transição ( <i>Transition-Metal Dichalcogenides</i> )
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado ( <i>Generalized Gradient Approximation</i> )
B3LYP	Funcional híbrido de troca e correlação Becke-3-Lee-Yang-Parr
HSE06	Funcional híbrido de troca e correlação Heyd-Scuseria-Ernzerhof-06
TB	Modelo de Ligação Forte ( <i>Tight-Binding</i> )
SCC	Carga Autoconsistente ( <i>Self-Consistent Charge</i> )
RFO	Rational Function Optimization (Algoritmo de Otimização de Função Racional utilizado para otimização geométrica)
MD	Dinâmica Molecular ( <i>Molecular Dynamics</i> )
LDA+U	Correção do Potencial no Método da Aproximação Local com U ( <i>Local Density Approximation + U</i> )
QM/MM	Algoritmo que combina Mecânica Quântica (QM) e Mecânica Molecular (MM)
GPU	Unidade de Processamento Gráfico ( <i>Graphics Processing Unit</i> )
OpenMP	API para Programação Paralela em Sistemas de Memória Compartilhada que permite aos desenvolvedores paralelizar facilmente códigos C, C++ e Fortran
MPI	Interface de Passagem de Mensagens ( <i>Message Passing Interface</i> ) para Programação Paralela em Memória Distribuída
SCCTolerance	Parâmetro de Tolerância da Carga Autoconsistente
MaxSCCIterations	Número Máximo de Iterações para Convergência SCC
ChargeMixing	Mistura de Carga para Convergência
NVT	Ensemble Termodinâmico com Número de Partículas, Volume e Temperatura Constantes

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
$\text{H}_2$	Hidrogênio molecular (gás hidrogênio)
$\text{H}_2\text{O}$	Água
MPa	Megapascal (unidade de pressão)
atm	Atmosfera (unidade de pressão)
K	Kelvin (unidade de temperatura)
Na	Sódio
Li	Lítio
$\text{CaH}_2$	Hidreto de cálcio
$\text{NaH}$	Hidreto de sódio
$\text{CH}_3\text{OH}$	Metanol
$\text{NH}_3$	Amônia
$\text{H}^+$	Íon hidrogênio (próton)
$\text{OH}^-$	Íon hidróxido
$\text{BF}_3$	Trifluoreto de boro
$\text{CH}_4$	Metano
$\text{NaCl}$	Cloreto de sódio
Au	Ouro
$\text{TiO}_2$	Dióxido de titânio
$\text{kJ/mol}$	Quilojoule por mol (unidade de energia por quantidade de substância)
$\alpha$	Letra grega alfa
$\beta$	Letra grega beta
$\gamma$	Letra grega gama
$E_{\text{ads}}$	Energia média de adsorção da molécula de hidrogênio
$K_B$	Constante de Boltzmann
$P$	Pressão do sistema
$P_0$	Pressão de referência
$R$	Constante universal dos gases ideais
$\Delta S$	Variação da entropia
$E_b$	Energia de ligação
$E_T$	Energia total do sistema
$E_{NE}$	Energia da nanoestrutura isolada
$E_M$	Energia de um único átomo metálico
$E_{\text{ads}}$	Energia média de adsorção
$E_{NEC}$	Energia da estrutura com dopagem ou configuração específica
$E_c$	Energia de adsorção sequencial
$E_{T+(n-1)\text{H}_2}$	Energia total do sistema com $(n - 1)$ moléculas de $\text{H}_2$
$\% \text{wt}$	Percentual em peso (peso gravimétrico)
$nW_{\text{H}_2}$	Massa total das moléculas de hidrogênio
$W_{\text{estrutura}}$	Massa do nanomaterial sólido

$sp^2$	Estado de hibridização do carbono (trigonal planar)
eV	Elétron-volt (unidade de energia)
$\rho(\mathbf{r})$	Densidade eletrônica em função da posição
$E_{\text{DFTB}}$	Energia total expandida pelo método <i>Density Functional Tight Binding</i>
$\zeta$	Parâmetro de acoplamento da taxa de troca de energia
$\tau_P$	Tempo de relaxação da pressão

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO . . . . .</b>	<b>16</b>
1.1	Objetivos . . . . .	18
1.2	Estrutura da dissertação . . . . .	19
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA . . . . .</b>	<b>20</b>
2.1	Hidrogênio . . . . .	20
2.2	Estrutura molecular . . . . .	22
2.3	Estrutura cristalina . . . . .	24
2.4	Mecanismos de armazenamento por fisssorção . . . . .	27
2.5	Nanoestruturas . . . . .	31
2.6	Decoração de nanomateriais . . . . .	35
2.7	Teoria funcional da densidade DFT. . . . .	36
2.8	O programa para simulações quânticas de sistemas atômicos DFTB+ 24.1	44
2.9	Dinâmica molecular . . . . .	48
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA . . . . .</b>	<b>52</b>
3.1	Construção da estrutura bidimensional . . . . .	53
3.2	Introdução e posicionamento de H <sub>2</sub> . . . . .	55
3.3	Otimização da estrutura com hidrogênio adsorvido . . . . .	56
3.4	Dinâmica molecular a baixa temperatura (DFTB) . . . . .	59
3.5	Otimização da estrutura após dinâmica molecular a baixa temperatura .	59
3.6	Dinâmica molecular com rampa de aquecimento . . . . .	59
<b>4</b>	<b>RESULTADOS . . . . .</b>	<b>60</b>
4.1	Avaliação estrutural dos $\gamma$ -Grafinos . . . . .	60
4.2	Análise da adsorção e saturação de hidrogênio H <sub>2</sub> em superfícies de $\gamma$ -grafino	62
4.3	Avaliação estrutural do $\gamma$ -grafidino com decorante de metais alcalino .	66
4.4	Análise da adsorção e saturação de hidrogênio H <sub>2</sub> em superfícies de $\gamma$ -grafidino com decorantes de metais alcalinos. . . . .	67
4.5	Comparação dos pesos gravimétricos e das temperaturas de dessorção .	75
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS . . . . .</b>	<b>81</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>83</b>
	<b>APÊNDICE A – Estruturas <math>\gamma</math>-grafidinos decorados com metais alcalinos . . . . .</b>	<b>90</b>
	<b>APÊNDICE B – Arquivo XYZ do <math>\gamma</math>-grafidino . . . . .</b>	<b>92</b>
	<b>APÊNDICE C – Variações dos vetores de rede do <math>\gamma</math>-grafidino decorado com metais alcalinos . . . . .</b>	<b>95</b>
	<b>APÊNDICE D – Critério de dessorção da molécula H<sub>2</sub> da superfície na dinâmica molecular . . . . .</b>	<b>96</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Após a Revolução Industrial no século XVIII, desenvolveram-se as primeiras máquinas a vapor. Após a crescente demanda, surgiu a necessidade de novas fontes de combustível eficientes. Alguns combustíveis utilizados eram os fósseis, como carvão e madeira [1]. Com o objetivo de aumentar a produção, surgiram diferentes tipos de motores, um deles foi o motor de explosão de quatro tempos, tornando-se um dos motores de combustão interna mais populares patenteado por Nikolas Otto em 1876. O motor de Wankel foi criado em 1954, utiliza um rotor triangular no lugar dos pistões e tem poucos componentes em comparação com o motor tradicional, sendo menor e mais leve. O motor Stirling foi inventado por Robert Stirling em 1816, é um motor de combustão externo que funciona sobre um ciclo termodinâmico cerrado; pode funcionar com qualquer fonte de calor, incluindo a diferença de temperatura entre a mão humana e o ambiente. O motor de combustão interna a diesel foi desenvolvido por Rudolf Diesel na década de 1890, é conhecido por sua alta eficiência térmica, não tem velas de ignição; devido à alta compressão do ar, ocorre o processo de combustão. O motor elétrico foi construído por Michael Faraday em 1821 e pode converter a energia elétrica em energia mecânica e vice-versa. Os motores de reação, desenvolvidos durante a segunda guerra mundial, ejetam gases a grande velocidade para gerar empuxo e foram usados na aviação. O motor de foguete funciona emitindo propulsores em alta velocidade em uma direção oposta ao movimento desejado e são essenciais para a exploração espacial. Depois da popularização dos motores, uma nova era começou e, com o uso de veículos motorizados, a utilização combustíveis fósseis aumentou. Após o sucesso do uso de combustíveis fósseis, tornou-se evidente o aumento significativo no número de veículos motorizados na vida cotidiana e na indústria. Consequentemente, todo o consumo desses combustíveis fósseis trouxe novos problemas [2, 3, 4]. A taxa de consumo de combustíveis fósseis foi maior que a taxa de produção pela natureza, levando a uma possível escassez de combustível. Além disso, o uso de combustíveis fósseis gera uma alta emissão de CO<sub>2</sub>, tornando-se um problema ambiental [5].

Nos últimos anos, o problema da poluição foi aumentando de forma perigosa, afetando negativamente a saúde da população. Isso se deve, entre outros fatores, aos danos causados ao meio ambiente já que a proteção da atmosfera, atualmente, não é suficiente para lidar com os efeitos da radiação ultravioleta. As emissões dos gases do efeito estufa têm aumentando a cada década em vez de diminuir, devido ao incremento no uso de combustíveis fósseis que o setor da indústria requer para funcionar corretamente [3]. Com os avanços na civilização social, na ciência e na tecnologia, surgiu um novo padrão de desenvolvimento coordenado entre “petróleo”, “gás natural”, “energia convencional” e “energia não convencional”. A energia fóssil tradicional não é renovável, enquanto os recursos energéticos não fósseis são renováveis e completarão a “revolução final” da

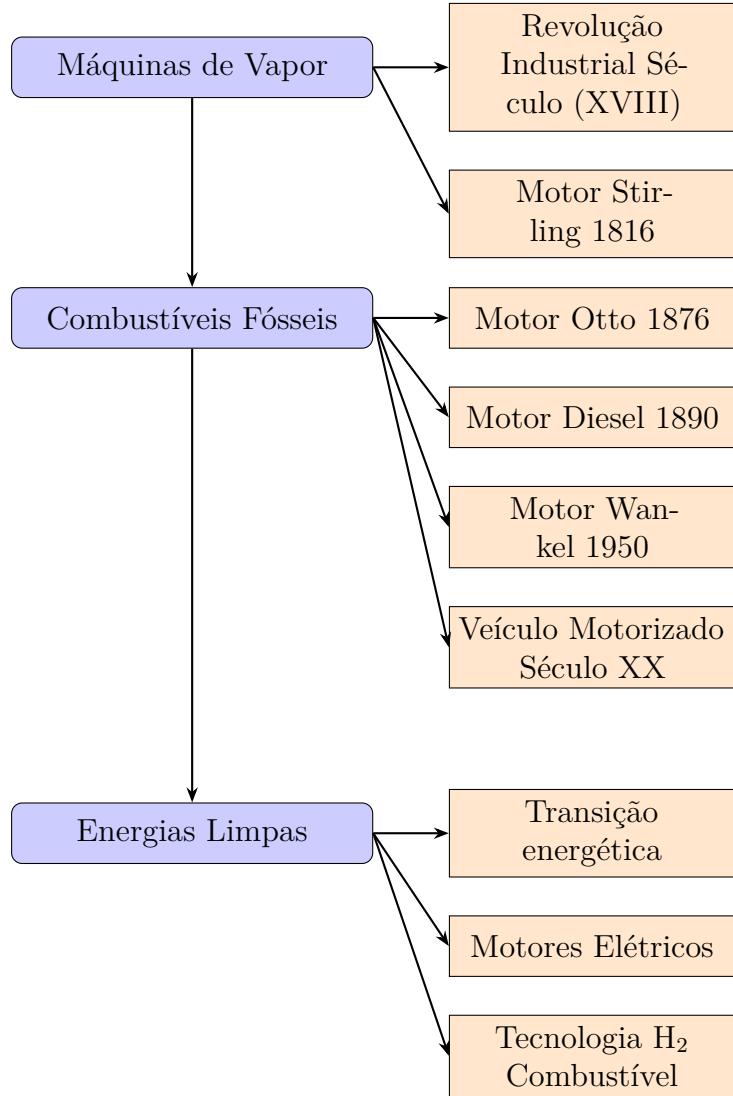


Figura 1 – Estrutura histórica do uso dos combustíveis e a evolução das máquinas

Fonte: Elaboração própria

energia convencional. Se for reconhecido que a indústria do petróleo tem um ciclo de desenvolvimento de mais ou menos 300 anos, já se passaram ao menos 150 anos desde o início da indústria mundial do petróleo em 1859, e agora os 150 anos restantes podem ser um novo ciclo para o uso de diferentes tipos de energia e novas oportunidades utilizando, energia eólica, solar, geotérmica, energia armazenada e a energia de hidrogênio. Talvez a “nova revolução energética” venha antes do esgotamento da energia fóssil. A energia era usada principalmente para atender às necessidades de sobrevivência na sociedade primitiva. A demanda por energia aumentou de forma crescente devido à melhoria da qualidade de vida humana e à produção industrial primária na sociedade atual [4, 3]. Devido ao desenvolvimento acelerado da civilização social desde a revolução industrial, a demanda humana por transporte no mundo inteiro aumentou significativamente junto com a demanda da indústria moderna por energia, atingindo um nível incontrolável. Nos últimos anos problemas ecológicos gerados pelos resíduos resultantes do desenvolvimento e

utilização de energia de alto carbono afetaram o planeta [6, 7]. Por outro lado a demanda ecológica por produção e consumo de energia foi incluída no processo de desenvolvimento energético nos últimos anos. O progresso científico e tecnológico visa impulsionar as revoluções energéticas. Como exemplo, podemos citar na história da indústria petrolífera a qual é uma história de desenvolvimento científico e tecnológico juntamente com o desenvolvimento espacial que foi sustentada por essa energia não renovável. Atualmente, existem novas fontes de energia, como a solar, hidrelétrica e a eólica, sendo essas fontes de energias renovável denominadas energia verde (do inglês "green energy"). Os novos desafios deste século concentram-se nos estudos de fontes de energia verde baseadas em fontes a base de hidrogênio [8, 9] devido à redução do impacto ambiental, produzindo o mínimo de resíduos secundários e promovendo a sustentabilidade como um princípio fundamental para o desenvolvimento futuro [10, 11].

## 1.1 Objetivos

### Objetivo geral

Investigar, por meio de simulações computacionais, o potencial de alótropos bidimensionais de grafeno decorados com metais alcalinos para o armazenamento de hidrogênio, visando sua aplicação no desenvolvimento de tecnologias de energias renováveis.

### Objetivos Específicos

- Propor e avaliar, por meio de cálculos de primeiros princípios, a estabilidade estrutural e eletrônica de alótropos de carbono bidimensionais, a fim de selecionar candidatos promissores para a funcionalização.
- Investigar o efeito da funcionalização das estruturas selecionadas com metais alcalinos (e.g., Li, Na, K) em sua estabilidade geométrica e energética.
- Calcular a capacidade gravimétrica teórica de armazenamento de hidrogênio para os sistemas funcionalizados mais estáveis, avaliando seu potencial frente às metas estabelecidas por órgãos de referência (e.g., U.S. DOE).
- Determinar as energias de adsorção das moléculas de hidrogênio e analisar a termodinâmica do processo de dessorção, visando identificar a faixa de temperatura operacional adequada para os sistemas.
- Estudar o fenômeno de dessorção do hidrogênio utilizando a equação de Van't Hoff, a fim de compreender os aspectos termodinâmicos do processo.

- Validar a estabilidade térmica das configurações propostas através de simulações de dinâmica molecular em temperaturas operacionais.
- Estimar as temperaturas de dessorção do hidrogênio por meio de simulações de dinâmica molecular com aquecimento controlado, correlacionando os resultados com as análises termodinâmicas.

## 1.2 Estrutura da dissertação

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: O capítulo 1, apresenta a introdução, objetivos e a organização de texto. No capítulo 2, tem-se fundamentação teórica - que sustenta o trabalho - esclarecendo, descrevendo os conceitos mais importantes e explicando o diferencial da proposta com relação a trabalhos existentes vindos da revisão bibliográfica. No capítulo 3, ressaltamos o desempenho da metodologia para a realização desta pesquisa. No capítulo 4, apresentamos e explicamos os resultados gerados. No capítulo 5 explicamos uma resenha das conclusões e as considerações finais da dissertação.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Hidrogênio

O hidrogênio é, de longe, o elemento químico mais abundante, compondo cerca de 75% da massa de toda a matéria visível na Terra, sendo encontrado majoritariamente na água ( $H_2O$ ). O hidrogênio na forma diatômica  $H_2$ , no estado natural e sob condições normais é incolor, inodoro, insípido e não tóxico. [12, 13]. O  $H_2$  pode ser encontrado em várias formas. Uma de suas características é a inflamabilidade - sua queima no ar gera uma ampla faixa de concentrações - e em CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão), não comprimido, ocupa  $11.250 \text{ L kg}^{-1}$ . Ao ser liquefeito (tornar-se líquido) a uma temperatura  $-253,8^\circ\text{C}$  (20 K), ocupa um volume de  $14,1 \text{ L kg}^{-1}$  e possui conteúdo energético equivalente a  $\sim 120 \text{ MJ kg}^{-1}$  ( $33,3 \text{ kWh kg}^{-1}$ ), o que é maior se comparado a  $\sim 44,4 \text{ MJ kg}^{-1}$  ( $12,4 \text{ kWh kg}^{-1}$ ) gerado pela gasolina sob um mesmo volume. [14, 15].

#### Armazenamento de hidrogênio

As propriedades químicas do hidrogênio podem variar dependendo das condições nas quais este se encontra. Devido ao comportamento ambivalente, é possível que se formem ligações covalentes e ligações iônicas, com uma ampla possibilidade de reações químicas [14, 16].

O hidrogênio pode ser armazenado em três diferentes formas:

1. *Armazenamento por fenômeno físico*: Esta forma de armazenamento é baseada na acumulação de energia potencial e cinética e envolve conversão da energia, sem alterar a composição química. É possível armazenar hidrogênio alterando a pressão e a temperatura de forma controlada [17, 18].

Por exemplo:

- É possível armazenar o hidrogênio comprimindo o gás  $H_2$  até um valor de pressão de 30 MPa (megapascal). O hidrogênio armazenado é usado principalmente na indústria como fonte de energia para pequenos motores, porém possui baixa densidade e grande volume, dificultando o transporte e a logística [15, 18].
- Uma das vantagens de utilizar o estado líquido é a alta densidade. O gás  $H_2$  pode ser liquefeito (tornar-se líquido) a uma temperatura de 20 K (Kelvin) e com uma pressão de 1 atm (atmosfera). Porém, a dificuldade em diminuir a temperatura necessária para a liquefação eleva o custo de produção. Além disso, há dificuldade em manter uma temperatura baixa, o que requer tanques específicos com isolamento térmico duplo [19].

- O H<sub>2</sub>, com um procedimento de crio-compressão, pode atingir até uma pressão de 35 MPa (megapascal) e uma temperatura de 20 K (Kelvin), criando uma densidade alta, ideal para seu uso. Porém, a combinação das condições de liquefação e compressão aumenta as dificuldades de manter as condições normais de temperatura e pressão, tornando inviável seu uso, devido à dificuldade em ter um método para armazenar o hidrogênio de forma eficiente e com um custo baixo [19, 16].
- Outra forma consiste em misturar o estado sólido ao líquido, até o ponto triplo da fase. Atualmente, esse tipo de procedimento apenas é feito em laboratório devido à sua natureza sensível. Pequenas variações podem gerar muito perigo; não é recomendável que as condições de temperatura e pressão mudem abruptamente sem controle [20, 21].

A maior dificuldade do procedimento consiste em manter uma temperatura baixa e ao mesmo tempo uma pressão alta. Outro problema a se considerar é a logística do transporte, aumentando o risco de o hidrogênio se inflamar e explodir. Essas limitações impossibilitam o uso prático, no intuito de substituir os combustíveis fósseis, pois é necessário obter um combustível estável e de armazenamento seguro para o uso diário [15, 22, 23].

2. *Armazenamento por fenômeno químico:* As reações químicas, produzem conversões de energia nas ligações químicas. A energia armazenada através de ligações químicas é liberada através de reações químicas inversas [17, 19]. Por exemplo:

- Hidretos. Na natureza existem uma variedade de combinações de moléculas ligadas quimicamente com hidrógenos, essas ligações são denominadas hidretos, e são classificados com base na natureza das ligações químicas [24, 25].

Os principais hidretos utilizados no armazenamento são:

- *Hidretos iônicos:* Levam a denominação de hidretos iônicos aqueles que são formados por metais alcalinos (elementos do grupo 1 e 2 da tabela periódica). Por exemplo: LiH, CaH<sub>2</sub>, NaH, são sólidos iônicos, com pontos de fusão elevado que reagem com água, liberando os hidrogênios no estado gasoso [24].
- *Hidretos covalentes:* São aqueles hidretos formados por elementos não-metálicos ou semi-metálicos. por exemplo: metanol (CH<sub>3</sub>OH), amônia (NH<sub>3</sub>), água (H<sub>2</sub>O), são hidretos que estão principalmente no estado líquido ou gasoso e podem ter baixos pontos de fusão [25].
- *Hidretos metálicos intersticiais:* São chamados assim porque são formados pela inserção de átomos de hidrogênio nos interstícios da rede da metálica.

O hidreto metálico é um dos métodos químicos mais eficiente na atualidade, devido ao peso leve que facilita o transporte.

- Orgânico líquido. O hidrogênio gasoso ao ligar-se quimicamente com um composto orgânico resulta num composto líquido estável, aproveitando o fenômenos químicos. Para desidrogenar o material é aquecido até certo ponto e processado com um catalisador, dessa forma o hidrogênio é liberado em forma gasosa [25].

Quando o hidrogênio está no estado: ( $C_6H_6/C_{12}H_{12}$ ). É mais seguro transportá-lo, devido ao seu estado líquido. A desvantagem é que o processo de aquecimento precisa de muita energia, então, ele acaba perdendo energia efetiva, além de requer um catalisador de custo elevado [24, 26, 25].

- Hidrólises. O fenômeno de hidrólises utiliza moléculas de água para dividir a própria molécula misturando o íon hidrogênio ( $H^+$ ) e íon hidroxila ( $OH^-$ ) provenientes da água [24, 27]. por exemplo: ( $NaBH_4$ ).
- Adsorção química. Também conhecida como quimissorção, é baseado na utilização de uma estrutura sólida e porosa com o intuito de aderir moléculas de hidrogênio e formar ligações químicas (MOFs, CNTs) [24, 26, 25]. A maior dificuldade no processo de adsorção química é o mesmo torna-se irreversível sob condições específicas [28].

3. *Fisisorção*. A fisisorção é um fenômeno físico que envolve uma estrutura sólida e porosa na qual se aderem forças intermoleculares fracas. A diferença com a quimissorção é que as ligações com hidrogênio molecular são realizadas com forças de van der Waals, resultantes da interação entre moléculas, átomos ou íons, que são mais fracas que as ligações químicas, permitindo o processo de armazenamento de Hidrogênio [29, 26].

## 2.2 Estrutura molecular

A estrutura molecular refere-se à disposição tridimensional dos átomos dentro de uma molécula considerando-se também os diferentes tipos de ligações químicas e as forças intermoleculares que afetam as propriedades [30].

### Tipos de estruturas moleculares

Os tipos de estruturas moleculares dependem da disposição geométrica dos átomos em uma molécula e das forças que atuam entre eles. Entre as mais comuns, temos a linear, onde os átomos estão alinhados da mesma forma que o ( $CO_2$ ). A estrutura angular ocorre quando há pares de elétrons não ligantes que provocam um desvio na

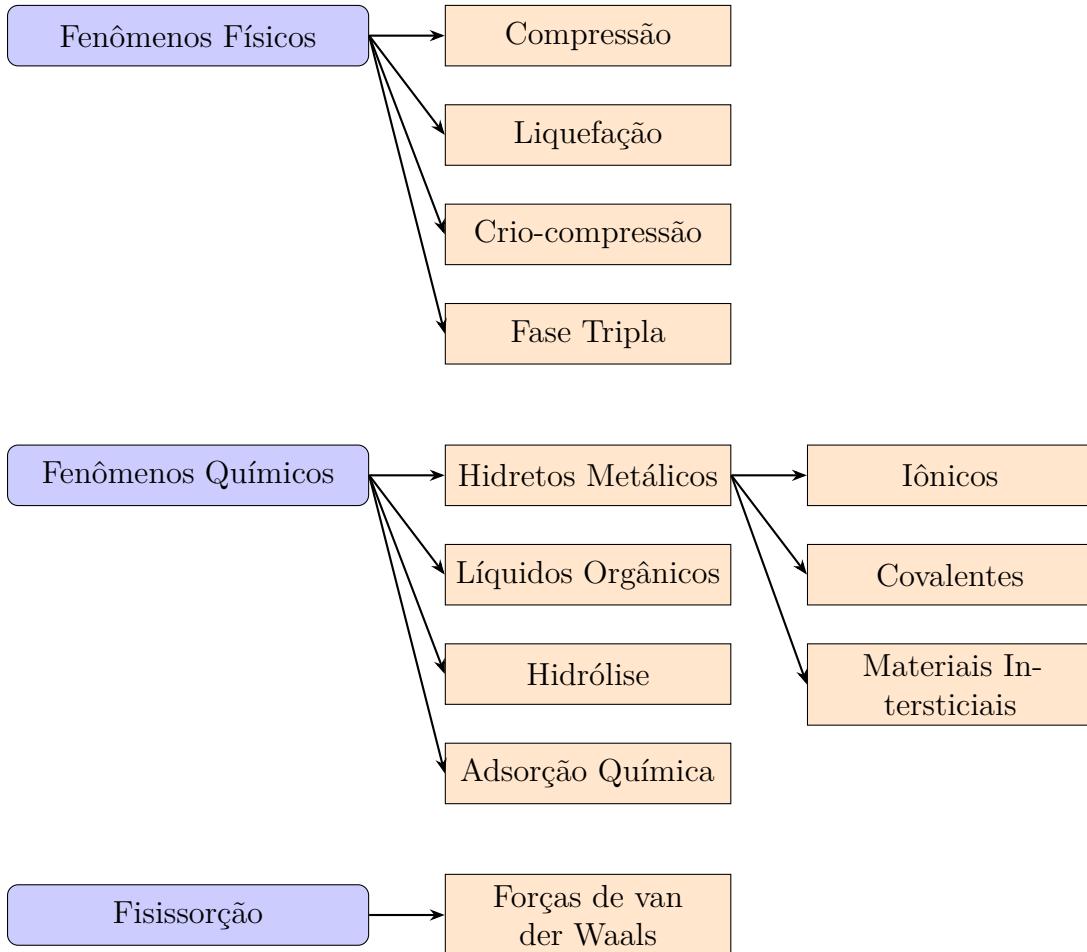


Figura 2 – Formas de armazenamento do hidrogênio.

Fonte: Elaboração própria

geometria como na água ( $H_2O$ ). A estrutura trigonal plana é aquela onde três átomos estão distribuídos em torno de um átomo central formando um triângulo (como no  $BF_3$ ); A estrutura tetraédrica é comum em moléculas com quatro átomos ligados ao central (como o  $CH_4$ ); As estruturas geométricas mais complexas são aqueles encontradas em macromoléculas, como proteínas e polímeros, onde as interações entre cadeias e grupos funcionais determinam propriedades específicas. Essas estruturas influenciam diretamente a polaridade, reatividade e as interações intermoleculares, impactando desde a solubilidade até o ponto de fusão e ebulição das substâncias [31].

### Ligações químicas e geometria molecular

As ligações químicas e a geometria molecular estão diretamente relacionadas ao tipo de ligação entre os átomos e influencia diretamente na forma tridimensional das moléculas. As principais ligações químicas são covalentes, onde os átomos compartilham elétrons como a água, ( $H_2O$ ). As ligações iônicas, envolvem a transferência de elétrons entre átomos como no ( $NaCl$ ). As ligações metálicas são responsáveis pela condutividade

e maleabilidade dos metais. A geometria molecular é determinada pela Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência ou VSEPR (sigla do inglês Valence Shell Electron Pair Repulsion). A VSEPR prevê a disposição correta dos átomos minimizando a repulsão entre pares eletrônicos. Assim as moléculas podem ter geometrias lineares, angulares, trigonais planares, tetraédricas, entre outras. A combinação entre os tipos de ligação e geometria definem propriedades importantes, como polaridade, solubilidade e relatividade química [32].

### Energia de formação

A energia de formação na termodinâmica fundamental é utilizada para avaliar a estabilidade de compostos ou sistemas formados por múltiplos elementos. Também representa a variação de energia associada à formação de um sistema a partir de seus constituintes individuais, considerados em seus estados de referência mais estáveis. A equação geral para o cálculo da energia de formação é dada por:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{total}}^{\text{sistema}} - \sum_i n_i E_i^{\text{ref}}, \quad (2.1)$$

Nesta equação,  $E_{\text{form}}$  corresponde à energia de formação do sistema,  $E_{\text{total}}^{\text{sistema}}$  é a energia total do sistema composto (calculada, por exemplo, via DFT ou DFTB+),  $E_i^{\text{ref}}$  representa a energia de referência de cada elemento químico  $i$  no seu estado padrão (como o metal no estado sólido ou moléculas como  $\text{H}_2$ ), e  $n_i$  é o número de átomos do elemento  $i$  presentes no sistema. A equação expressa, portanto, a diferença entre a energia total do sistema e a soma das energias dos átomos isolados. Um valor negativo de  $\Delta E_{\text{form}}$  indica que o sistema é energeticamente mais estável do que seus constituintes separados, sugerindo que sua formação é espontânea. Já valores positivos indicam instabilidade termodinâmica ou formação não espontânea do sistema.

### 2.3 Estrutura cristalina

A estrutura cristalina refere-se à organização periódica e ordenada dos átomos, íons ou moléculas em um sólido, formando uma rede tridimensional repetitiva chamada rede cristalina. Essa estrutura é caracterizada por uma célula unitária, que define a menor unidade repetitiva do cristal e pelos parâmetros de rede, que determinam distâncias e ângulos entre os átomos [33]. Diferentes arranjos atômicos resultam em distintas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, sendo estas propriedades fundamentais para a modelagem e simulação de materiais em diversas áreas, como física, química e ciência dos materiais.

## **Arranjo atômico e propriedades macroscópicas**

O arranjo atômico em um material refere-se à maneira como os átomos ou moléculas estão organizados em uma estrutura, e influencia diretamente as suas propriedades macroscópicas. Em materiais cristalinos, os átomos estão dispostos de forma ordenada e repetitiva, sendo que a disposição das redes pode ser cúbica, hexagonal, ou outras formas geométricas, o que confere ao material características como dureza, resistência e condutividade. Já os materiais amorfos ou desordenados - como por exemplo os vidros - têm um arranjo atômico irregular o que resulta em diferentes propriedades referentes à sua transparência e fragilidade. A regularidade ou a falta de organização no arranjo atômico também afeta propriedades como condutividade elétrica, condutividade térmica e expansão térmica, tornando a compreensão do arranjo atômico fundamental para projetar materiais com características específicas e aplicações, na construção civil e nos campos da eletrônica e da nanotecnologia [34].

### **Arranjo regular**

A cristalinidade faz com que os átomos ou moléculas estejam organizados de forma ordenada e em um padrão repetitivo, conhecidos como redes cristalinas. Isso significa que cada átomo tem uma posição bem definida em relação aos outros, formando padrões que se repetem no espaço tridimensional [8].

### **Redes cristalinas**

Os tipos de estruturas de redes cristalinas referem-se à disposição ordenada dos átomos, íons ou moléculas dentro de um cristal. Cada material cristalino possui uma rede única caracterizada por uma célula unitária, que é a unidade repetitiva da estrutura. As principais redes cristalinas podem ser cúbica, hexagonal, tetragonal e ortorrômbica. As redes cúbicas são aquelas em que os átomos estão organizados em um arranjo isotrópico, como no ouro (*Au*) [31].

As redes hexagonais são aquelas em que os átomos formam uma célula unitária com uma base em forma de hexágono, como no grafeno (figura 3). As redes tetragonais utilizam dois eixos iguais e um eixo diferente; elas podem ser encontradas em materiais como o dióxido de titânio (*TiO<sub>2</sub>*). As redes ortorrômbicas possuem ângulos retos, como o sal de cozinha (*NaCl*). Essas diferentes disposições afetam diretamente as propriedades macroscópicas dos materiais, como densidade, condutividade elétrica, resistência mecânica e dureza, e são fundamentais para a aplicação dos materiais em diversos ramos industriais [30].

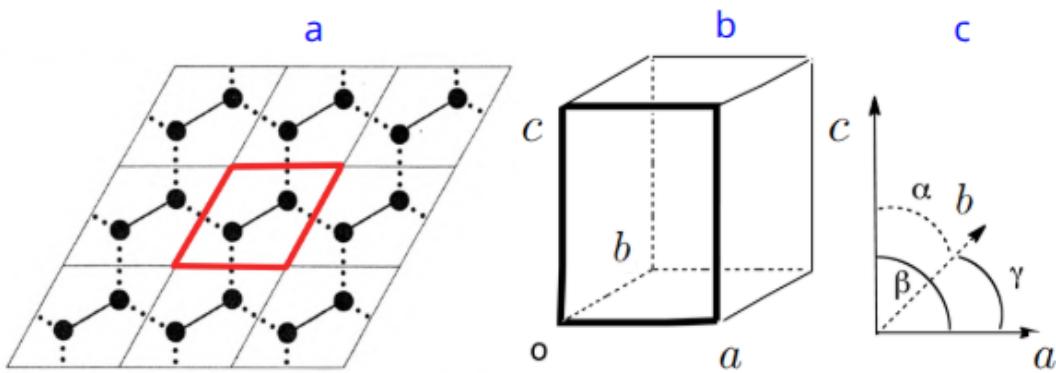


Figura 3 – a) Estrutura cristalina de grafeno com uma célula unitária de dois átomos de carbono. b) Lados da célula. c) Ângulos entre os eixos.

**Fonte:** Imagem adaptada de [33].

### Célula unitária

A célula unitária é a unidade básica da rede cristalina e representa a menor repetição estrutural que, ao ser repetida, forma o cristal inteiro. Cada célula unitária contém um número específico de átomos, e as características da célula unitária determinam as propriedades do material [35].

### Parâmetros de rede

Os parâmetros de rede são as distâncias e ângulos que definem o tamanho e a forma da célula unitária. Os principais parâmetros são:

- **Lados da célula ( $a, b, c$ ):** as distâncias entre os pontos de repetição ao longo dos três eixos do cristal.
- **Ângulos entre os eixos ( $\alpha, \beta, \gamma$ ):** os ângulos entre os eixos da célula unitária.

Esses parâmetros são fundamentais para descrever a simetria e a periodicidade da rede cristalina [36].

### Espaço recíproco

O *espaço recíproco* é uma construção matemática usada na física do estado sólido, que descreve as propriedades periódicas de uma rede cristalina. Em vez de representar a rede no espaço físico, o espaço recíproco fornece uma descrição das ondas de matéria, incluindo os elétrons, em termos de vetores de onda. Os vetores no espaço recíproco são usados para representar a periodicidade das ondas que se propagam pelo cristal, permitindo estudar as interações entre as partículas e a rede cristalina. A análise do espaço recíproco é

fundamental para entender a estrutura de bandas eletrônicas e as propriedades dinâmicas dos sólidos, como condutividade e absorção óptica [36].

## Pontos $\mathbf{k}$

No contexto da física do estado sólido e da teoria de bandas eletrônicas, um ponto  $\mathbf{k}$  refere-se a um vetor de onda que descreve a propagação de ondas de partículas, como acontece com os elétrons em um cristal. Este vetor pertence ao *espaço recíproco*, que é um espaço matemático usado para descrever as propriedades periódicas de uma rede cristalina [37].

## Zona de Brillouin e pontos de alta simetria

A *Zona de Brillouin* é uma região no espaço recíproco que define os limites fundamentais para a análise das propriedades eletrônicas de sólidos cristalinos. Ela é determinada pela geometria da rede cristalina e inclui todos os pontos  $\mathbf{k}$  que podem ser descritos por ondas planas dentro dessa região. A Zona de Brillouin é crucial para o estudo das bandas eletrônicas, pois os elétrons se comportam de maneira diferente dependendo da posição dentro dessa zona. Os pontos de alta simetria, como  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $M$  e  $K$ , são usados para construir as curvas de dispersão da energia dos elétrons e para entender as propriedades eletrônicas do material [38].

## Defeitos cristalinos e o impacto nas propriedades dos materiais

Embora as redes cristalinas sejam ordenadas, elas frequentemente contêm defeitos, que podem ser classificados como:

- **Vacâncias:** São lacunas onde deveriam estar os átomos.
- **Intersticiais:** São átomos que ocupam posições entre os átomos regulares da rede onde não deveriam estar.
- **Deslocações:** Existem deslocamentos nas camadas de átomos que afetam a deformação do material.

Esses defeitos influenciam as propriedades do material, como a dureza, a condutividade e a resistência mecânica [35].

## 2.4 Mecanismos de armazenamento por fisissorção

O armazenamento por fisissorção ocorre quando moléculas de gás são adsorvidas da superfície de um material por meio de interações fracas, tais como as forças de van der

Waals. Esse mecanismo é amplamente investigado em materiais porosos para aplicações em armazenamento de hidrogênio e outros gases [39].

### **Interações físicas e reversibilidade**

A fisissorção é caracterizada por sua natureza física, sem a formação de ligações químicas, o que torna o processo reversível. A energia de adsorção associada à fisissorção varia tipicamente entre 4 e 10 kJ/mol, permitindo a adsorção e dessorção do gás sob condições controladas [39].

### **Raios de van der Waals**

Os *raios de van der Waals* são essenciais na modelagem de interações intermoleculares fracas, como as forças de dispersão que reagem na adsorção física de hidrogênio em superfícies. Durante o armazenamento de hidrogênio, especialmente em materiais porosos ou funcionalizados, a distância de aproximação entre o gás e o material hospedeiro influencia diretamente na eficiência do processo. Valores precisos desses raios permitem simulações mais realistas da interação H<sub>2</sub>-superfície, contribuindo para o entendimento da capacidade, estabilidade e reversibilidade do armazenamento. Assim, a consideração adequada dos raios de van der Waals é crucial na análise e no armazenamento eficiente de hidrogênio [40].

Elemento	Raio de van der Waals (Å)
H	1,09
C	1,70
Li	2,63
Na	2,77
K	3,02

Tabela 1 – Raios de van der Waals dos elementos considerados nesta dissertação.

Fonte: Tabela adaptada de [40].

### **Materiais com alta área superficial**

Os materiais porosos, como o carvão ativado, *Metal-Organic Frameworks* (MOFs), *Covalent Organic Frameworks* (COFs) e nanotubos de carbono, são altamente eficientes para o armazenamento por fisissorção devido à grande área superficial e à elevada capacidade de adsorção [41].

## Influência da temperatura e pressão

A fisissorção é favorecida por baixas temperaturas e altas pressões. Para o armazenamento de hidrogênio, por exemplo, esse mecanismo é mais eficiente em temperaturas criogênicas, por volta de 77 K (Kelvin) [39].

## Efeito de confinamento

Em materiais altamente porosos, como o  $\gamma$ -grafino decorado, a estrutura pode induzir um efeito de confinamento, aumentando a densidade do gás adsorvido e melhorando a capacidade de armazenamento [42].

## Dessorção controlada

A dessorção refere-se à remoção do H<sub>2</sub> no estado gasoso, podendo ocorrer quando a pressão é reduzida ou a temperatura é aumentada. Esse mecanismo é relevante para aplicações em tanques de armazenamento de hidrogênio em veículos [43].

## Teoria da equação de Van't Hoff

A dessorção do hidrogênio H<sub>2</sub> é um fator crucial para que ele permaneça na forma ideal para utilização como combustível. Sem a dessorção controlada, existe uma influência negativa que afeta diretamente a eficiência e a viabilidade do processo. Para avaliar a temperatura na qual ocorre a dessorção do H<sub>2</sub>, utilizamos uma abordagem baseada na equação de Van't Hoff, a qual permite estimar indiretamente a temperatura de dessorção [44, 45].

$$T_D = \frac{E_{\text{ads}}}{K_B} \left( \frac{\Delta S}{R} - \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) \right)^{-1}, \quad (2.2)$$

Nesta equação,  $E_{\text{ads}}$  representa a energia média de ligação da molécula de hidrogênio (H<sub>2</sub>) ao material de armazenamento;  $K_B$  é a constante de Boltzmann ( $8.61733 \times 10^{-5}$  eV/K);  $P$  é a pressão do sistema, assumida como 1 atm;  $P_0$  é a pressão de referência (1 atm);  $R$  é a constante universal dos gases (8.314 J/K · mol); e  $\Delta S$  corresponde à variação de entropia durante a transição do H<sub>2</sub> da fase gasosa para a fase líquida.

Para os cálculos, utilizamos o valor da entropia  $\Delta S = 130.7 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ , conforme encontrado na literatura [43]. Dessa forma, a equação de Van't Hoff permite estimar a temperatura de dessorção do hidrogênio, fornecendo informações fundamentais para o desenvolvimento de materiais eficientes para o armazenamento e a liberação de H<sub>2</sub> em condições apropriadas [46].

## Definição das energias de ligação e adsorção

Para definir a estabilidade dos átomos ao serem inseridos dentro de uma monocamada, define-se a energia de ligação ( $E_b$ ), que mede a força com que os átomos metálicos se ligam dentro da nanoestrutura [43]. Essa energia é calculada pela equação:

$$E_b = \frac{E_T - E_{NE} - mE_M}{m}, \quad (2.3)$$

onde  $E_T$  é a energia total do sistema composto pela nanoestrutura e pelos átomos metálicos adsorvidos;  $E_{NE}$  representa a energia da nanoestrutura isolada;  $m$  corresponde ao número de átomos metálicos envolvidos na adsorção; e  $E_M$  é a energia de um único átomo metálico no estado isolado.

## Energia média de adsorção

A energia média de adsorção ( $E_{ads}$ ) das moléculas de hidrogênio sobre a nanoestrutura original e decorada com metal é calculada pela equação:

$$E_{ads} = \frac{E_T - E_{NEC} - nE_{H_2}}{n}, \quad (2.4)$$

onde  $E_T$  representa a energia total do sistema após adsorver  $n$  moléculas de hidrogênio ( $H_2$ );  $E_{NEC}$  é a energia da estrutura antes de adsorver as moléculas de hidrogênio; e  $n$  é o número de moléculas adsorvidas. Um valor negativo de  $E_{ads}$  indica que a adsorção do hidrogênio é energeticamente favorável [47, 48].

## Energia de adsorção sequencial

A energia de adsorção sequencial ( $E_c$ ) quantifica a variação energética associada à adsorção progressiva de moléculas de  $H_2$  dentro da estrutura. Esse parâmetro permite avaliar o custo energético envolvido na inserção de cada nova molécula de  $H_2$ , considerando não apenas a interação direta com o material hospedeiro, mas também os efeitos das moléculas previamente adsorvidas.

Segundo a equação:

$$E_c = E_{T+nH_2} - E_{T+(n-1)H_2} - E_{H_2}, \quad (2.5)$$

Dessa forma,  $E_{T+nH_2}$  e  $E_{T+(n-1)H_2}$  representam a soma da energia total do sistema com  $n$  e  $n - 1$  moléculas de  $H_2$ , respectivamente. Assim,  $E_c$  fornece informações essenciais sobre a estabilidade e a eficiência da adsorção em diferentes condições, sendo um indicador crucial para o entendimento do comportamento termodinâmico do sistema. Estudos anteriores demonstram a relevância dessa propriedade para otimizar materiais destinados ao armazenamento de hidrogênio [43, 47, 48].

## Peso gravimétrico

O peso gravimétrico na adsorção é um parâmetro fundamental para avaliar a eficiência de um material no armazenamento de hidrogênio molecular ( $H_2$ ), pois expressa a fração da massa total do sistema correspondente ao hidrogênio adsorvido. Matematicamente, pode ser definido como:

$$\%wt = \frac{nW_{H_2}}{nW_{H_2} + W_{\text{Estrutura}}} 100\%, \quad (2.6)$$

Onde  $\%wt$  representa o peso gravimétrico,  $nW_{H_2}$  é a massa total das moléculas de hidrogênio adsorvidas na superfície da estrutura, e  $W_{\text{Estrutura}}$  é a massa do nanomaterial sólido que serve para a adsorção. Este parâmetro é crucial para determinar a capacidade de armazenamento de hidrogênio em materiais porosos. Superfícies funcionais e compósitos são desenvolvidos para aplicações energéticas. Quanto maior o peso gravimétrico, maior a eficiência do material em armazenar hidrogênio com uma menor massa estrutural, o que é um fator essencial para aplicações em mobilidade, células a combustível e tecnologias emergentes de energia limpa. Além disso, a otimização do peso gravimétrico está diretamente relacionada com as propriedades físico-químicas do material, como a porosidade, a área superficial, a interação química com o hidrogênio e a estabilidade térmica. Estudos recentes demonstram que estruturas baseadas em materiais nanoestruturados, como grafeno funcionalizado e materiais metal-orgânicos (MOFs), apresentam elevados valores de  $\%wt$ , tornando-se alternativas promissoras para o armazenamento eficiente de hidrogênio em condições ambientais controladas [47, 49, 48].

## 2.5 Nanoestruturas

As estruturas de nanomateriais podem ser classificadas com base na quantidade de dimensões confinadas na escala nanométrica (1–100 nm) e são categorizadas em 0D, 1D, 2D e 3D, como mostrado na Figura 4. Os materiais 0D (zero-dimensionais) possuem confinamento eletrônico em todas as três dimensões espaciais, como pontos quânticos e nanopartículas, e apresentam propriedades ópticas e eletrônicas únicas devido ao efeito de confinamento quântico. Nos 1D (unidimensionais), o confinamento ocorre em duas dimensões, permitindo a propagação de elétrons apenas ao longo de uma única direção. Como exemplo, estão os nanotubos de carbono, nanofios metálicos e nanofibras, amplamente utilizados em eletrônica e sensores [26, 50].

Já nos 2D (bidimensionais), o confinamento ocorre em apenas uma dimensão, permitindo que os elétrons se movam livremente nas outras duas direções. Esses materiais apresentam propriedades eletrônicas, térmicas e mecânicas excepcionais, como ocorre no grafeno, nos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) e no fosforeno. Por fim, os 3D (tridimensionais) não possuem confinamento quântico significativo, pois suas

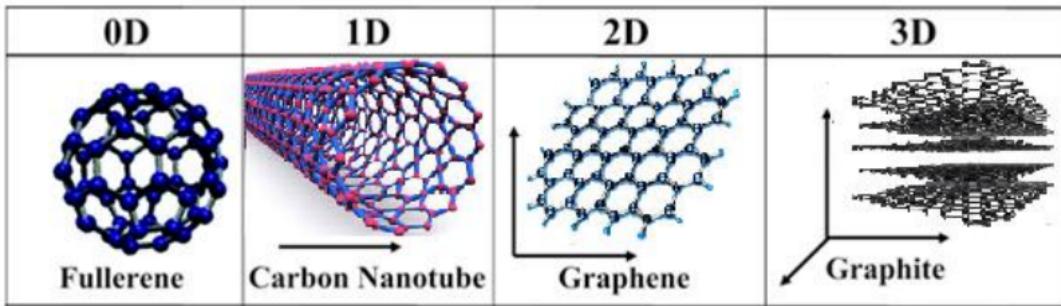


Figura 4 – Exemplos de nanoestruturas baseadas em carbono.

Fonte: imagem adaptada de [51].

dimensões estão acima da escala nanométrica em todas as direções. Porém, os materiais nanoestruturados 3D, como redes hierárquicas e materiais mesoporosos, são projetados para aplicações avançadas, como armazenamento de energia e catálise. Essas diferentes categorias de nanomateriais desempenham papéis fundamentais no desenvolvimento de novas tecnologias, incluindo nanoeletrônica, fotônica, biomedicina e armazenamento de energia [50, 45].

## Estrutura 2D

Os materiais 2D possuem duas dimensões efetivas e podem atingir escalas macroscópicas, com espessura de poucos átomos. Normalmente, são compostos por apenas uma camada. O melhor exemplo de material 2D é a camada de grafeno, além de outras estruturas que contêm anéis benzênicos, como o grafino [50, 45].

Devido à elevada área superficial e à capacidade de interagir com moléculas adsorvidas, nanoestruturas 2D são amplamente estudadas para aplicações em armazenamento de hidrogênio, catalisadores, dispositivos eletrônicos e sensores de gás. No contexto do armazenamento de hidrogênio, essas estruturas oferecem superfícies altamente acessíveis para adsorção, promovendo uma maior densidade gravimétrica de armazenamento em comparação com materiais convencionais tridimensionais.

## Grafeno

Nas últimas décadas, descobertas baseadas em carbono e grafeno representaram uma revolução no mundo científico. A estrutura do grafeno foi teoricamente proposta nos anos 1980 e testada com sucesso em 2010 [42].

O grafeno é um material bidimensional formado por uma única camada de átomos de carbono organizados em uma estrutura hexagonal, sendo composto apenas por ligações simples entre átomos de carbono dispostos em anéis hexagonais, semelhante a um favo de mel. Apresenta propriedades de alta condutividade elétrica e térmica, alta resistência

mecânica e flexibilidade por ser extremamente fino. Essas características favorecem a construção de tecnologias em escala nanométrica [35, 50, 48].

## Grafinos

O carbono, devido à sua capacidade de apresentar estados de hibridização  $sp$  linear,  $sp^2$  trigonal e  $sp^3$  tetraédrico, pode, em princípio, originar novos alótropos além dos conhecidos diamante, grafite, buckminsterfulereno e grafeno. Nesse contexto, destacam-se uma série de alótropos formados por combinações específicas de átomos de carbono hibridizados  $sp^2$  e  $sp$ , resultando em novas estruturas 2D com diferentes propriedades físicas e químicas. Dependendo do número de etinos ( $n$ ) entre dois átomos de carbono hibridizados  $sp^2$ , ambos podem ser classificados como: grafeno ( $n = 0$ ) Figura 3, grafino( $n = 1$ ) Figura 5a e grafidino( $n = 2$ ) Figura 5b.

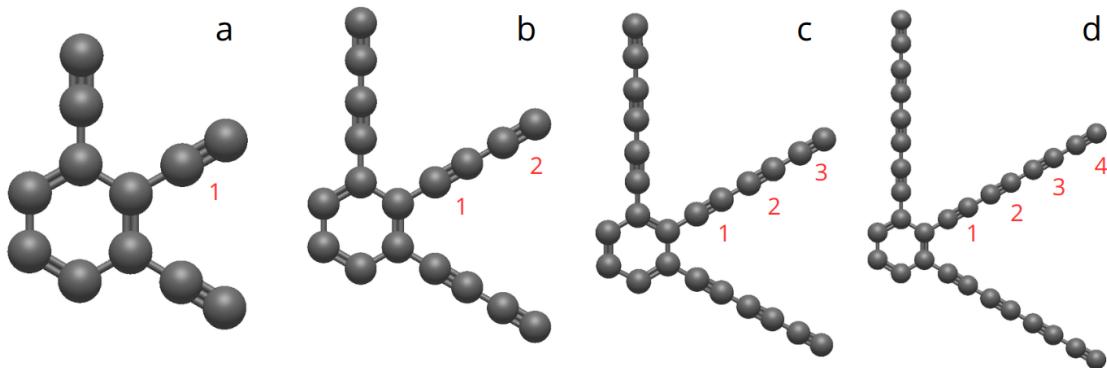


Figura 5 – Célula unitária de  $\gamma$ -grafinos com diferentes números de triplas. a) Grafino com uma tripla. b) com duas triplas (Grafidino), c) com três triplas (Grafitrino), d) Quatro triplas (Grafiquatridino).

Fonte: Elaboração própria.

As dificuldades na síntese de estruturas com mais de três unidades de etinos ( $n \geq 3$ ) Figuras 5c, 5d estão principalmente relacionadas à complexidade do processo de construção da molécula dentro dos grupos de grafinos [42, 52, 53, 54].

O grafidino é uma estrutura bidimensional semelhante ao grafeno, compartilhando muitas de suas propriedades. A diferença fundamental entre grafeno e grafino consiste na presença de ligações triplas (acetilênicas) alternadas com ligações simples entre os anéis hexagonais, criando redes de carbono mais complexas, com diferentes propriedades eletrônicas, estruturais e químicas. Na formação de estruturas 2D, a presença de "furos" torna a rede naturalmente porosa. As diversas variações de conectividade entre os átomos de carbono apresentam diferentes tipos de grafinos, como a  $\alpha$ -grafidino,  $\beta$ -grafidino e  $\gamma$ -grafidino, com propriedades eletrônicas e estruturais distintas, como mostra a Figura 6. Essa estrutura também gera vacâncias onde é possível inserir diferentes átomos, formando

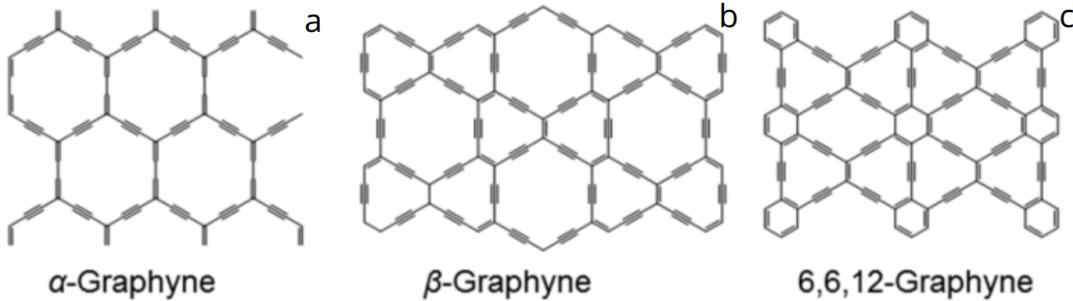


Figura 6 – Estrutura de a)  $\alpha$ -Grafino. b)  $\beta$ -grafino. c) 6,6,12 grafino, em que o número indica o padrão de anéis de carbono presentes na estrutura.

Fonte: Imagem adaptada de [55].

um material altamente poroso e com maior capacidade de armazenamento de moléculas de hidrogênio [45, 56, 55].

### $\gamma$ -grafidino 2D

O  $\gamma$ -grafidino é uma das formas estruturais da família dos grafidinos (*graphdiynes*, em inglês), que, por sua vez, pertencem à classe dos alótropos 2D do carbono, formados por átomos com hibridização  $sp$  e  $sp^2$ . Mais especificamente, o grafidino é caracterizado pela presença de duas unidades etinílicas ( $\equiv C - C \equiv$ ) entre cada par de centros  $sp^2$  conectados na rede, o que o diferencia do grafino. A letra  $\gamma$  (gama) refere-se à topologia específica da rede de carbono, ou seja, à maneira como os átomos estão organizados no plano. No caso do  $\gamma$ -grafidino, temos uma rede com simetria hexagonal modificada, em que os anéis de carbono  $sp^2$  estão conectados por cadeias lineares de carbonos  $sp$ , formando uma estrutura porosa, altamente ordenada e bidimensional. As vacâncias estruturais, que fazem parte da porosidade da rede periódica e estável, permitem acomodar moléculas. Por isso, o  $\gamma$ -grafidino é promissor para aplicações como armazenamento de hidrogênio, adsorção seletiva de gases e funcionalização química [42, 52, 53, 54].

### Expansão para Supercélulas

Para simular o comportamento periódico da estrutura e reduzir os efeitos de contorno, foi realizada a replicação da célula unitária ao longo dos vetores da rede, gerando supercélulas de dimensões adequadas ao estudo de adsorção e estabilidade estrutural como mostra na Figura 7.

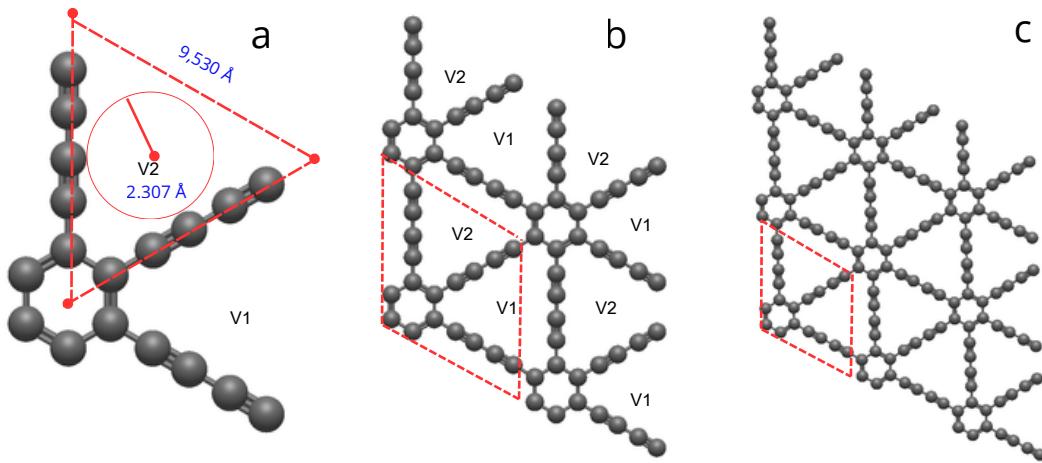


Figura 7 – Estrutura de  $\gamma$ -grafidino com as vacâncias V1 e V2, a) Célula unitária. b) Supercélula 2x2. c) Supercélula 3x3.

Fonte: Elaboração propria.

## 2.6 Decoração de nanomateriais

A decoração de materiais é um processo que envolve a inserção de impurezas ou átomos em uma estrutura sólida. As porosidades de um material favorecem a possibilidade de incorporar átomos em seu interior, procurando manter as características do nanomaterial 2D, melhorando a condutividade elétrica e a polarizabilidade, com o objetivo de aumentar a capacidade de armazenamento de hidrogênio pelo fenômeno de fisssorção [57, 45, 48].

### Decoração de $\gamma$ -grafidino com metais alcalinos

A energia necessária para que as moléculas de H<sub>2</sub> permaneçam adsorvidas sobre a superfície do  $\gamma$ -grafidino é insuficiente. Para superar essa limitação, consideram-se nanoestruturas de carbono e a dopagem com átomos metálicos como estratégias para aumentar a interação com o hidrogênio [58]. Segundo o trabalho de [59], foram investigados os tipos de absorbância que gera o potássio nos  $\gamma$ -grafinos usando DFT. Para testar as propriedades das estruturas se adicionam uma molécula de H<sub>2</sub> em diferentes direções, o intuito foi avaliar a capacidade de absorção do hidrogênio, então nove moléculas de H<sub>2</sub> foram adicionados em sequência para ter uma melhor estrutura. Nos resultados propostos no artigo [59] obteve-se, os átomos do potássio K, permanecem na superfície do  $\gamma$ -grafino, com uma energia de absorção de 5.86 eV, com a presença de metais alcalinos (K, Na, Li) nas folhas de  $\gamma$ -grafidino pode-se modificar as interações da fisssorção, aumentando a capacidade de armazenamento e influenciando a temperatura de dessorção do hidrogênio [48].

## 2.7 Teoria funcional da densidade DFT.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) surgiu como uma resposta à complexidade computacional associada à resolução da equação de Schrödinger para sistemas com muitos elétrons. Na década de 1960, os físicos Pierre Hohenberg e Walter Kohn propuseram uma abordagem revolucionária para o problema de muitos corpos. Em 1964, eles demonstraram, por meio dos teoremas de Hohenberg-Kohn, que todas as propriedades fundamentais de um sistema de elétrons podem ser descritas unicamente pela densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , uma função que depende de apenas três coordenadas espaciais, em contraste com a função de onda onde muitos corpos dependem de  $3N$  variáveis. Em 1965, Walter Kohn, em colaboração com Lu Sham, apresentou uma forma prática de aplicar a DFT, introduzindo o formalismo de Kohn-Sham, que tornou a teoria utilizável em cálculos computacionais com alta precisão e menor custo computacional [60].

### Teoremas de Hohenberg-Kohn

A Teoria Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) fundamenta-se nos teoremas de Hohenberg-Kohn, os quais estabelecem que, para um sistema de elétrons possam interagir sob a influência de um potencial externo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  determina de forma única todas as propriedades do sistema, incluindo a energia total [60, 61]. De acordo com o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, existe um funcional de energia  $E[\rho]$  tal que:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.7)$$

onde:

- $T[\rho]$  é a energia cinética dos elétrons,
- $V_{\text{ee}}[\rho]$  representa a interação eletrônica (repulsão Coulombiana e correlações),
- $\int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  é a energia potencial devido ao potencial externo.

O segundo teorema afirma que a energia total do sistema é minimizada pela densidade eletrônica fundamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ . Assim:

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho], \quad (2.8)$$

é sujeito à condição de normalização:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (2.9)$$

Onde  $N$  é o número total de elétrons. Esses teoremas permitem reformular o problema quântico de muitos corpos, originalmente descritos por uma função de onda dependente

de  $3N$  variáveis espaciais (para  $N$  elétrons), em termos da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , e depende apenas de três coordenadas espaciais. Essa abordagem torna a DFT uma ferramenta poderosa e computacionalmente eficiente para descrever sistemas eletrônicos complexos.

### Sistema de Kohn-Sham

A implementação prática da teoria DFT foi feita por Walter Kohn e Lu Sham através de um sistema fictício de elétrons não interagentes, chamado de sistema de Kohn-Sham. A ideia principal é reescrever a energia total do sistema de elétrons interagentes como: [62].

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (2.10)$$

A energia total funcional da densidade pode ser decomposta em quatro termos principais:  $T_s[\rho]$ , que representa a energia cinética de um sistema fictício de elétrons não interagentes com a mesma densidade eletrônica do sistema real;  $E_{\text{ext}}[\rho]$ , correspondente à interação dos elétrons com o potencial externo, geralmente devido aos núcleos;  $E_H[\rho]$ , representa a energia de repulsão clássica de Coulomb entre os elétrons; e  $E_{XC}[\rho]$ , o termo de troca e correlação, que incorpora todos os efeitos quânticos de interação entre os elétrons não capturados pelos outros termos.

### Potencial efetivo e termo de troca e correlação

O potencial efetivo, denotado por  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ , desempenha um papel fundamental na determinação do comportamento eletrônico de um sistema. Ele surge nas equações de um único elétron, cuja forma geral é dada por:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.11)$$

Onde  $\psi_i(\mathbf{r})$  é uma função de onda associado aos orbitais ocupados e  $\varepsilon_i$  são os correspondentes valores de energia. O potencial efetivo  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  é composto por três termos distintos:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}). \quad (2.12)$$

O termo  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  representa o potencial externo aplicado ao sistema, geralmente decorrente da interação dos elétrons com os núcleos. O termo  $V_H(\mathbf{r})$  corresponde à repulsão eletrostática clássica entre os elétrons, conhecida como potencial de Hartree. Por fim, o termo  $V_{XC}(\mathbf{r})$  representa os efeitos quânticos de troca e correlação, que incluem tanto a exclusão, quanto as correlações dinâmicas que não são capturadas pela abordagem clássica. Ao resolver essas equações iterativamente, por meio de um processo conhecido como auto-consistência, é possível obter funções de onda  $\psi_i(\mathbf{r})$  que reproduzem a densidade

eletrônica do sistema. Essa densidade é dada pela soma das densidades de probabilidade associadas aos orbitais ocupados:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i\text{ocupados}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.13)$$

A precisão na determinação de  $V_{XC}(\mathbf{r})$  é crucial, uma vez que ele incorpora os efeitos mais sutis das interações eletrônicas. Diversas aproximações são utilizadas para esse termo, sendo a escolha do funcional uma das decisões mais importantes no tratamento do sistema. A escolha da teoria funcional de troca e correlação  $E_{XC}[\rho]$  é crucial para descrever com precisão as interações eletrônicas. Como a forma exata é desconhecida, diferentes tipos de aproximações são utilizadas, por exemplo a aproximação da Densidade Local (LDA), assume uma dependência apenas da densidade eletrônica local. A aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) inclui a variação espacial da densidade, funcionais híbridos, do tipo B3LYP e HSE06, e ambos combinam a teoria da DFT com Hartree-Fock para maior precisão, enquanto métodos mais avançados, como Meta-GGA, incorporam a energia cinética do sistema. Essas aproximações são fundamentais para a formulação do método DFTB (Density Functional Tight Binding) deriva do método DFT, então pode-se simplificar os cálculos ao utilizar parametrizações pré-computadas para os termos de troca e correlação, reduzindo significativamente o custo computacional sem comprometer a precisão em diversos sistemas [63, 62, 61].

### **Desenvolvimento histórico DFTB.**

O crescente interesse em simulações computacionais de sistemas moleculares e materiais com grande número de átomos impulsionou o desenvolvimento de métodos aproximados que equilibrassem precisão e eficiência computacional. Nesse contexto, o método Tight-Binding baseado na Teoria do Funcional da Densidade, conhecido como DFTB (Density Functional Tight Binding), surgiu como uma alternativa promissora. A motivação principal por trás do desenvolvimento do DFTB foi a necessidade de reduzir o custo computacional associado à resolução completa das equações de Kohn-Sham, mantendo, sempre que possível, a fidelidade dos resultados obtidos por métodos de primeiros princípios. O DFTB é uma aproximação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que utiliza uma expansão da energia total em torno de uma densidade eletrônica de referência. Essa abordagem permite substituir os cálculos integrais complexos da DFT por expressões analíticas mais simples, típicas do formalismo Tight-Binding, sem perder completamente a descrição quântica das interações eletrônicas seguindo do algoritmo da figura 8.

O método foi desenvolvido durante a década de 1990 por pesquisadores como Dieter Porezag, Thomas Frauenheim, Thomas Köhler e outros colaboradores. A formulação original, conhecida como DFTB de primeira ordem, foi apresentada por Porezag et al.

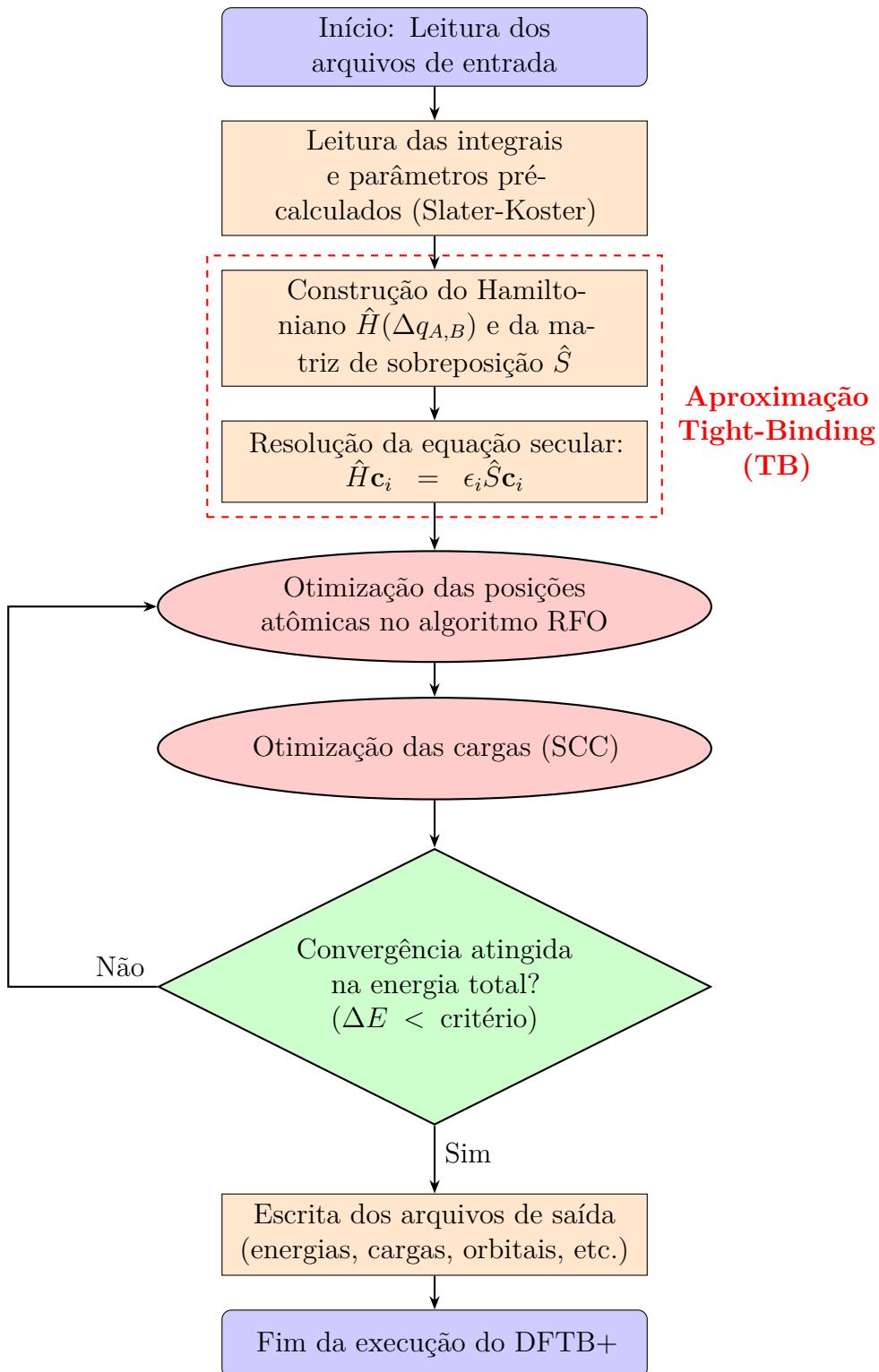


Figura 8 – Algoritmo do DFTB

Fonte: Elaboração Própria.

como uma tentativa de incluir os efeitos da estrutura eletrônica de forma mais precisa no formalismo Tight-Binding. Posteriormente, Frauenheim e colaboradores expandiram o método, introduzindo versões mais refinadas, como o DFTB de segunda ordem (SCC-DFTB), que inclui de forma explícita os efeitos de polarização através do acoplamento da densidade de carga. Então, o DFTB tem se consolidado como uma ferramenta poderosa em simulações de sistemas complexos, sendo amplamente utilizado em química computacional, ciência dos materiais e biologia molecular. As aplicações abrangem desde simulações de dinâmica molecular até o estudo de propriedades eletrônicas e espectroscópicas de nanomateriais. A constante evolução do método, com o desenvolvimento de novos parâmetros e implementações, reforça a relevância como uma ponte entre métodos empíricos e ab initio.

## Formalismo do DFTB

O método *Density Functional Tight Binding* (DFTB) é uma aproximação sistemática da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), construída por meio de uma expansão de Taylor da energia total em torno de uma densidade eletrônica de referência  $\rho_0(\mathbf{r})$ . A ideia central do DFTB é manter o formalismo quântico essencial da DFT, com simplificações que possibilitam uma redução significativa no custo computacional.

## Otimização com o Algoritmo RFO

O algoritmo *Rational Function Optimization* (RFO) é amplamente utilizado em cálculos de estrutura eletrônica para a otimização geométrica de sistemas moleculares. Diferente de métodos tradicionais baseados apenas no gradiente, o RFO utiliza uma aproximação por funções racionais para a superfície de energia potencial, garantindo maior estabilidade mesmo em regiões com curvatura negativa. Essa abordagem permite passos de otimização mais seguros e eficientes, sendo especialmente útil para encontrar mínimos de energia e estados de transição.

## Expansão da energia total

A energia total de um sistema na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é uma funcional da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . No método DFTB, essa energia é aproximada por meio de uma expansão de Taylor em torno de uma densidade eletrônica de referência  $\rho_0(\mathbf{r})$ , que normalmente é construída como uma superposição das densidades eletrônicas dos átomos neutros isolados. A expansão da energia total assume a forma:

$$E_{\text{DFTB}}[\rho] = E_0[\rho_0] + \frac{\delta E}{\delta \rho} \bigg|_{\rho_0} \delta \rho + \frac{1}{2} \frac{\delta^2 E}{\delta \rho^2} \bigg|_{\rho_0} (\delta \rho)^2 + \dots, \quad (2.14)$$

A densidade eletrônica real do sistema, representada por  $\rho(\mathbf{r})$ , é uma função que varia enquanto é calculado, refletindo a distribuição eletrônica no estado atual do sistema. Em

contraste,  $\rho_0(\mathbf{r})$  é a densidade eletrônica de referência, considerada fixa e geralmente associada a um estado conhecido ou idealizado. A diferença entre essas duas densidades, dada por  $\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \rho_0(\mathbf{r})$ , define a flutuação de densidade, indicando o quanto a densidade eletrônica real se desvia da referência durante o processo de cálculo. Essa flutuação é fundamental para entender as mudanças na estrutura eletrônica e nas propriedades do sistema ao longo da simulação. A interpretação física de cada termo da expansão é a seguinte:

- $E[\rho_0]$ : Energia do sistema considerando que a densidade eletrônica permanece igual à densidade de referência.
- $\left. \frac{\delta E}{\delta \rho} \right|_{\rho_0} \delta\rho$ : A Correção de primeira ordem, incorpora os efeitos de variações lineares da densidade eletrônica. Este termo está presente no DFTB de primeira ordem.
- $\left. \frac{1}{2} \frac{\delta^2 E}{\delta \rho^2} \right|_{\rho_0} (\delta\rho)^2$ : A Correção de segunda ordem, associada a fenômenos mais sutis como redistribuições de carga e efeitos de polarização entre os átomos.

No modelo DFTB de primeira ordem, apenas os dois primeiros termos da expansão são considerados. Por outro lado, na versão estendida conhecida como (SCC-DFTB Self-Consistent Charge), também é incluído o termo de segunda ordem, o que permite uma descrição mais realista da interação entre cargas induzidas, particularmente em sistemas onde ocorrem transferências significativas de carga. A energia total no formalismo SCC-DFTB é expressa por:

$$E_{\text{SCC-DFTB}} = E_{\text{band}} + E_{\text{rep}} + E_{\text{coul}}, \quad (2.15)$$

Onde cada termo possui o seguinte significado:

- **Energia de banda ( $E_{\text{band}}$ )**: Corresponde à soma das energias dos orbitais moleculares ocupados, obtidas a partir de um Hamiltoniano tipo tight-binding parametrizado:

$$E_{\text{band}} = \sum_i^{\text{ocupados}} \langle \psi_i | \hat{H}_0 | \psi_i \rangle,$$

sendo  $\hat{H}_0$  o Hamiltoniano construído a partir de integrais entre orbitais atômicos predefinidos.

- **A energia de repulsão empírica ( $E_{\text{rep}}$ )**: É um termo de correção que incorpora interações repulsivas entre núcleos atômicos, bem como efeitos de sobreposição eletrônica que não são contemplados explicitamente pelo Hamiltoniano.
- **A Energia coulombiana de correção de carga ( $E_{\text{coul}}$ )**: Representa a interação entre flutuações de carga nos átomos individuais, expressa por:

$$E_{\text{coul}} = \frac{1}{2} \sum_{A,B} \gamma_{AB} \Delta q_A \Delta q_B,$$

Onde  $\Delta q_A$  e  $\Delta q_B$  são as variações de carga nos átomos  $A$  e  $B$ , respectivamente, e  $\gamma_{AB}$  é uma função parametrizada que descreve a interação coulombiana efetiva entre esses átomos.

A inclusão da correção de segunda ordem no SCC-DFTB torna o método especialmente útil para estudar sistemas com forte redistribuição eletrônica, mantendo ao mesmo tempo uma notável eficiência computacional em comparação com a DFT convencional. Assim, o SCC-DFTB estabelece como uma abordagem intermediária entre métodos puramente empíricos e ab initio, fornecendo um equilíbrio entre precisão e custo computacional em simulações de materiais e sistemas moleculares complexos.

### **Base atômica e matriz do Hamiltoniano**

As funções de onda  $\psi_i$  são expandidas em uma base local de orbitais atômicos, o que permite expressar o Hamiltoniano eletrônico como uma matriz. Os elementos dessa matriz são obtidos a partir de cálculos DFT em átomos isolados e moléculas diatônicas. O problema resultante é semelhante ao problema secular em métodos de orbitais moleculares, com a diferença de que os parâmetros são derivados sistematicamente da DFT.

### **Auto-consistência e redistribuição de carga**

Durante a simulação, a carga total do sistema é redistribuída entre os átomos de forma auto-consistente. As flutuações de carga  $\Delta q_A$  são ajustadas até a minimização da energia total. Esse processo permite descrever com eficiência efeitos de polarização e transferência de carga, essenciais em sistemas com interações intermoleculares intensas ou cargas localizadas mostrado na figura 9.

### **Níveis de aproximação no método DFTB**

O método DFTB (Density Functional Tight Binding) é uma aproximação baseada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e reduz significativamente o custo computacional ao simplificar o cálculo das interações eletrônicas. Este método assume que a densidade eletrônica total pode ser aproximada por uma superposição das densidades atômicas, utilizando parametrizações pré-computadas para os elementos da matriz Hamiltoniana e do sobreposto, obtidas a partir de cálculos DFT em átomos e pares de átomos [64]. A energia total no DFTB é expandida em diferentes ordens: A DFTB1 considera apenas a energia da ligação entre orbitais atômicos vizinhos; A DFTB2 introduz correções de carga para modelar efeitos de polarização eletrônica; e a DFTB3 adiciona termos para capturar melhor os efeitos de correlação eletrônica e polarização, aumentando a precisão para sistemas complexos. Essas aproximações tornam o DFTB um método eficiente para estudar sistemas

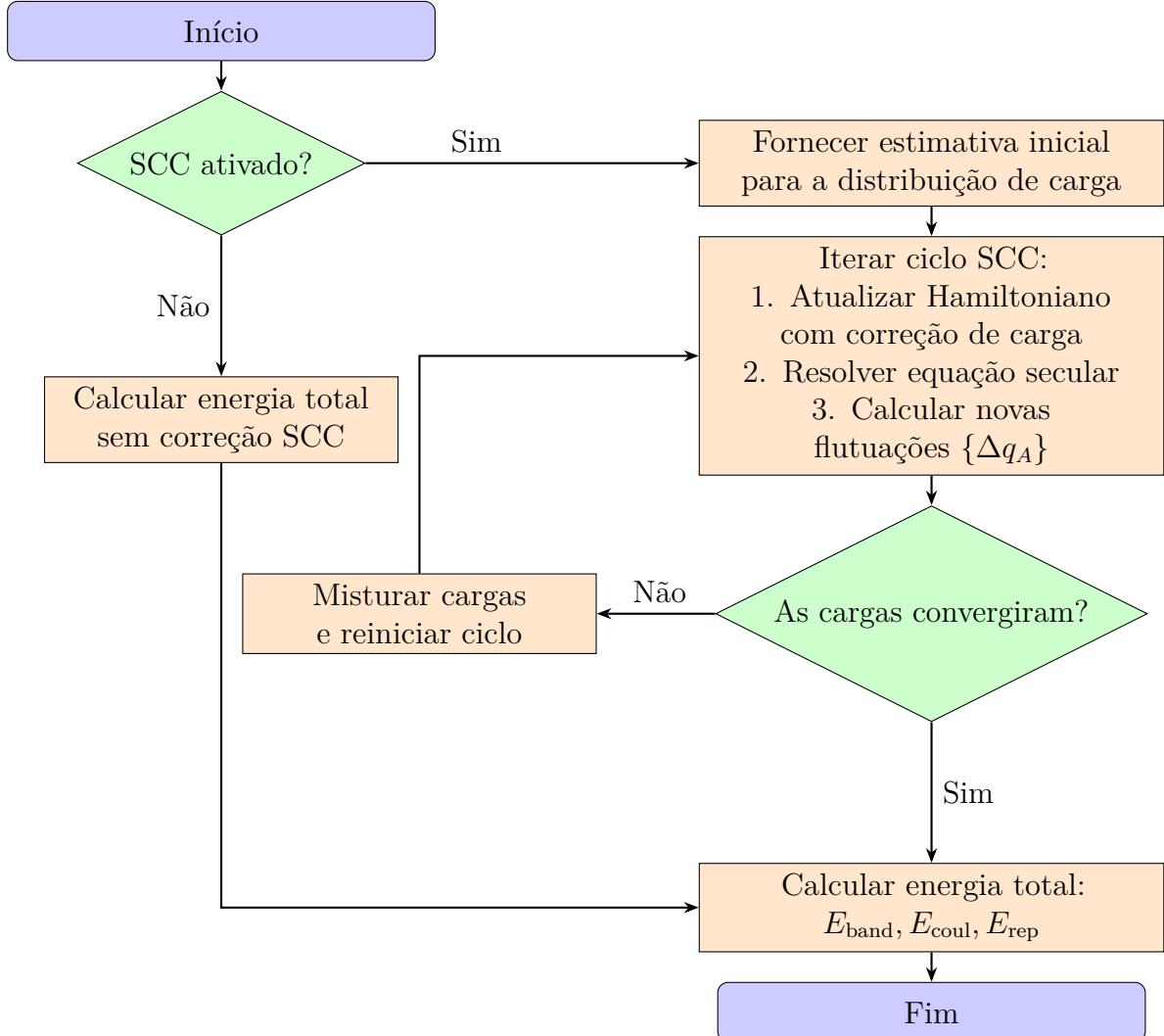


Figura 9 – Fluxo de etapas do algoritmo SCC (Self-Consistent Charge) aplicado à convergência de carga.

Fonte: Elaboração Própria.

de grande porte, como moléculas, biomoléculas e materiais nanoestruturados, mantendo uma boa relação entre custo computacional e precisão [65] (Diagrama o fluxograma de níveis de DFTB).

### Vantagens computacionais do DFTB

Uma das principais vantagens do método DFTB é seu reduzido custo computacional em comparação com abordagens ab initio baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Ao utilizar uma base mínima de orbitais atômicos e parametrizações pré-calculadas, o DFTB elimina a necessidade de resolver integralmente as equações de Kohn-Sham, o que resulta em tempos de cálculo significativamente menores. A escalabilidade do DFTB com o número de átomos é aproximadamente quadrática (em algoritmos otimizados, até linear em certos casos), o que contrasta favoravelmente com a escalabilidade cúbica

típica de métodos DFT convencionais. Essa característica torna o DFTB particularmente adequado para o estudo de sistemas de grande porte, como biomoléculas, agregados moleculares, superfícies, e materiais nanoestruturados. Além disso, o DFTB é compatível com simulações dinâmicas de larga escala, como a dinâmica molecular (MD), permitindo a investigação de propriedades termodinâmicas e comportamentos dinâmicos com uma precisão razoável e em escalas de tempo mais realistas do que aquelas alcançáveis com DFT completo.

## 2.8 O programa para simulações quânticas de sistemas atômicos DFTB+ 24.1

DFTB+ é uma ferramenta computacional, sucessor em Fortran 2003 do antigo código DFTB, utilizado para implementar a abordagem de (DFTB) *density functional based tight binding*. O código foi reescrito completamente e expandido com várias novas funcionalidades. Entre suas principais características, o DFTB+ permite cálculos não-SCC e SCC com uma gama expandida de aceleradores, simulações para sistemas moleculares e periódicos [66]. Esses cálculos podem ser feitos com uma amostragem arbitrária de pontos k e cálculos de estrutura de bandas, condições de contorno abertas, otimização geométrica de rede, dinâmica molecular (com diferentes ensembles), cálculos de modos vibracionais numéricos, correções de dispersão (interações de van der Waals), tratamentos de elétrons f, e cálculos de resposta linear para estados estimulados. Além disso, suporta cálculos com correções LDA+U, correções híbridas de longo alcance, acoplamento QM/MM, e aceleração por GPU, OpenMP e MPI. O DFTB+ também oferece uma nova interface de entrada amigável ao usuário, alocação dinâmica de memória e ferramentas adicionais para gerar arquivos de distribuição de carga e orbitais moleculares [63, 64, 65].

### Parâmetros de terceira ordem (3OB) no método DFTB

A precisão do método DFTB depende fortemente dos parâmetros que são ajustados a partir de cálculos DFT mais rigorosos, conhecidos como valores de parametrização. Esses parâmetros são essenciais, pois definem a interação entre os átomos no sistema e determinam o comportamento eletrônico do modelo [67]. Eles são obtidos de cálculos DFT mais complexos e são específicos para diferentes elementos químicos e seus pares. Ambos estão representando as energias de ligação e as integrais de sobreposição dos orbitais atômicos. A parametrização é crucial, pois a escolha de parâmetros adequados garante que as interações atômicas sejam descritas corretamente influenciando diretamente na qualidade dos resultados. No entanto, como o DFTB simplifica a descrição do sistema ao usar essas parametrizações, ele pode ser menos preciso do que os métodos DFT completos. O método DFT é menos eficiente em sistemas onde as interações eletrônicas são mais complexas, ou quando os efeitos de correlação são fortes ou as interações não são locais. Além disso, para

obter melhores resultados, as parametrizações podem ser ajustadas especificamente para diferentes tipos de materiais ou moléculas, o que exige um processo contínuo de validação e refinamento dos parâmetros, tornando a exatidão do DFTB dependente da qualidade e da abrangência dos parâmetros utilizados [68, 69].

### **Teoria de carga auto-consistente (SCC) no DFTB+**

No contexto do programa DFTB+, a implementação da teoria de carga auto-consistente (SCC) é um dos principais diferenciais que permite a aplicação eficiente do método DFTB em sistemas complexos. O SCC no DFTB+ é ativado por meio de configurações específicas no bloco `Hamiltoniano`, onde o usuário define os parâmetros de convergência, o tipo de correção de carga e o modelo de acoplamento utilizado para calcular a redistribuição de carga durante a simulação [70]. Ao habilitar o SCC, o DFTB+ recalcula iterativamente as cargas atômicas parciais com base no modelo de acoplamento de cargas, normalmente utilizando o modelo Coulombiano esfericamente simétrico. Essas cargas são atualizadas a cada ciclo de auto-consistência, até que uma condição de convergência definida (tipicamente uma diferença máxima de carga entre iterações) seja atingida [68]. Esse processo é crucial para simulações em que os efeitos de polarização eletrônica e redistribuição de densidade desempenham um papel importante nos sistemas moleculares polares, materiais dopados ou superfícies funcionalizadas. O DFTB+ permite ajustar detalhadamente o comportamento do SCC por meio de parâmetros como `SCCTolerance`, `MaxSCCIterations`, `ChargeMixing`, entre outros. Esses parâmetros influenciam diretamente na estabilidade e na velocidade de convergência do cálculo SCC. Além disso, a combinação do SCC com a parametrização de terceira ordem (3OB) aumenta consideravelmente a precisão, especialmente para interações fracas como ligações de hidrogênio e efeitos de dispersão [71]. Portanto, o módulo SCC no DFTB+ é uma ferramenta essencial para garantir maior realismo físico nos cálculos com baixo custo computacional. Ele é amplamente utilizado em simulações de dinâmica molecular, otimizações geométricas e cálculos de energia em sistemas onde a redistribuição de carga é relevante.

### **Interações de dispersão de van der Waals**

As interações de van der Waals são forças fracas entre moléculas ou átomos, resultantes da flutuação momentânea das distribuições eletrônicas, embora não sejam ligações químicas fortes desempenham um papel essencial na estabilidade estrutural de moléculas grandes, superfícies e materiais biológicos [72]. Os três principais tipos de interações de van der Waals são:

- **Interação de dispersão:** Acontece quando a interação de dipolos instantâneos são formados por flutuações eletrônicas, induzindo dipolos em moléculas vizinhas. Essa

interação segue a lei  $1/r^6$ , onde  $r$  é a distância entre os centros atômicos [73].

- **Interação dipolo-dipolo:** Ocorre entre moléculas com dipolos permanentes, onde a força de atração ou repulsão depende da orientação molecular, decaindo com  $1/r^3$ .
- **Interação dipolo-induzido (Keesom):** Uma molécula polar induz um dipolo em uma molécula neutra, resultando em uma atração que segue a lei  $1/r^6$ .

As interações são fundamentais para diversas propriedades físicas e químicas, como a estabilidade de biomoléculas, adsorção em superfícies e propriedades termodinâmicas (densidade, viscosidade e pontos de fusão/ebulição) [74]. No contexto da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), métodos como o DFT-D3 corrigem a falta de descrição precisa dessas interações, adicionando um termo empírico para modelar a dispersão [75].

### **Modelagem e correções para interações de dispersão em cálculos de DFTB+**

As interações de dispersão, particularmente as forças de van der Waals, representam um desafio significativo para métodos tradicionais por exemplo a Teoria Funcional da Densidade (DFT), os quais em sua formulação padrão, não descrevem adequadamente efeitos de longo alcance. Este aspecto é especialmente crítico na modelagem de sistemas moleculares e materiais nos quais essas interações fracas desempenham um papel determinante nas propriedades estruturais, eletrônicas e termodinâmicas. Para superar essa limitação, foram desenvolvidos esquemas de correção empírica que complementam o formalismo DFT. Entre os mais amplamente utilizados destaca-se o método DFT-D3 (Density Functional Theory- Dispersion correction version 3), proposto por Grimme e colaboradores [66]. Essa abordagem adiciona um termo de correção de dispersão ao cálculo, permitindo uma descrição mais precisa das interações de van der Waals. Uma variante comum é o DFT-D3BJ, que incorpora uma função de amortecimento de Becke-Johnson, visando melhorar o comportamento da correção em curtas distâncias interatômicas. No contexto do método tight-binding baseado em DFT, como o implementado no software DFTB+, essas correções também são fundamentais. O DFTB+ oferece suporte a diferentes esquemas de correção de dispersão, incluindo DFT-D3 e suas variantes, possibilitando uma modelagem mais realista de sistemas onde as interações de dispersão são relevantes [76]. Em suma, a inclusão dessas correções é essencial para capturar adequadamente os efeitos de dispersão em simulações computacionais, especialmente em sistemas moleculares complexos.

### **Teoria dos parâmetros de Hubbard no método DFTB**

Para melhorar a descrição da transferência de carga, o método DFTB inclui uma correção baseada no modelo de Hubbard. Essa correção é aplicada à energia eletrônica do

sistema:

$$E_{\text{corr}} = \sum_I U_I (q_I - q_I^0)^2, \quad (2.16)$$

onde:

- $q_I$  é a carga do átomo  $I$ ,
- $q_I^0$  é a carga de referência do átomo neutro,
- $U_I$  é o parâmetro de Hubbard, ajustando a resposta da carga ao ambiente químico.

Os valores de  $U_I$  podem ser obtidos de duas formas principais:

- **Métodos empíricos:** São ajustados a partir de dados experimentais ou cálculos mais precisos para reproduzir propriedades eletrônicas conhecidas [77].
- **Cálculos ab initio:** Os cálculos ab initio significam "a partir de primeiros princípios", usam apenas constantes físicas e informações sobre o sistema (posição e número de elétrons) para modelar suas propriedades, sem parâmetros empíricos e são derivados a partir dos métodos de primeiros princípios, como DFT, garantindo maior fundamentação teórica e precisão nos resultados.

No conjunto de parâmetros **3ob** (Third Order Parameter Set) da ferramenta computacional **DFTB+**, os valores de  $U_I$  (parâmetros de Hubbard) são obtidos a partir de cálculos *ab initio*, especificamente usando o método de *Linear Response DFT*. Os parâmetros de Hubbard  $U$  do **3ob** foram ajustados para melhorar a descrição da transferência de carga e das interações químicas em sistemas orgânicos e biológicos [78].

### Parâmetros de correção da dispersão do hidrogênio com parâmetros de repulsão

O parâmetro **repulsão** no DFTB+ é uma modificação essencial quando se utiliza a correção de dispersão DFTB3-D3H5. Ele ativa um termo adicional de repulsão de curto alcance entre pares de hidrogênio (H-H), evitando que esses átomos se aproximem excessivamente. Esse termo é importante para melhorar a descrição das interações de hidrogênio, que são um desafio contínuo no método DFTB devido à sua abordagem simplificada, que compromete a descrição precisa das contribuições eletrostáticas de primeira ordem. A correção DFTB3-D3H5 é uma melhoria significativa em relação à versão anterior (D3H4), pois corrige de forma mais eficaz as interações eletrostáticas, modelando empiricamente as contribuições de multipolos atômicos [79]. A polarização dos átomos ocorre diretamente no lugar de sua origem, embora simples e com menos parâmetros que o D3H4, o D3H5 é mais preciso e robusto, proporcionando erros abaixo de

1 kcal/mol em sistemas pequenos e desempenhando de uma forma eficiente em sistemas maiores. Além disso, ao contrário do D3H4, ele é capaz de descrever a cooperatividade em redes de ligações de hidrogênio, o que o torna mais transferível para sistemas mais complexos. A ativação da **repulsão** é importante para a modelagem realista de interações de hidrogênio e portanto, crucial para a modelagem realista de interações de hidrogênio em simulações DFTB+ [80, 81, 82].

## 2.9 Dinâmica molecular

A dinâmica molecular (MD) em simulações atomísticas resolve numericamente as equações de movimento de Newton para modelar a evolução temporal de um sistema de átomos ou moléculas. Define-se uma estrutura inicial, escolhe-se um potencial de interação para calcular as forças entre as partículas e integram-se as equações de movimento usando algoritmos como Verlet. Para manter condições controladas, aplicam-se termostatos e barostatos que regulam temperatura e pressão. Por fim, analisam-se propriedades como energia, estrutura e dinâmica do sistema, permitindo o estudo de materiais, biomoléculas e processos químicos em escala atômica.

### Dinâmica Molecular no método DFTB

A *Dinâmica Molecular* (MD) é amplamente utilizada para simular o comportamento de sistemas de muitos corpos em escalas atômicas e moleculares ao longo do tempo. Baseia-se na resolução numérica das equações de movimento de Newton, descritas por:

$$F_i = m_i a_i = -\nabla V(\mathbf{r}_i), \quad (2.17)$$

onde  $F_i$  é a força atuando sobre a partícula  $i$ ,  $m_i$  sua massa,  $a_i$  sua aceleração e  $V(\mathbf{r}_i)$  o potencial de interação do sistema. A aceleração é obtida diretamente das forças calculadas em cada passo, segundo a relação  $\mathbf{a}_i(t) = \mathbf{F}_i(t)/m_i$ . A partir dessas equações, a evolução temporal do sistema é obtida por métodos numéricos como os algoritmos de Verlet e Velocity-Verlet [83]. Essa abordagem permite a análise de propriedades estruturais, termodinâmicas e cinéticas, sendo amplamente aplicada no estudo de materiais, biomoléculas e sistemas complexos. As simulações de dinâmica molecular são comumente divididas em duas etapas: uma fase de equilíbrio, onde o sistema se ajusta às condições impostas, e uma fase de produção, da qual se extraem os dados estatísticos para análise das propriedades físicas. No contexto desta dissertação, a dinâmica molecular será empregada para investigar a temperatura de dessorção do hidrogênio em folhas de  $\gamma$ -grafino decoradas com metais alcalinos, utilizando o método *Density-Functional Tight-Binding* (DFTB) para a descrição das interações interatômicas. O método DFTB permite uma descrição quântica eficiente das interações interatômicas por meio de uma aproximação ao DFT, onde os orbitais

atômicos são pré-parametrizados. Isso reduz significativamente o custo computacional, permitindo simulações em escalas de tempo maiores que métodos *ab initio* tradicionais, mantendo uma boa acurácia em sistemas com ligações covalentes. Para garantir a acurácia dos resultados, foram utilizados conjuntos de parâmetros Slater-Koster validados para os elementos presentes (H, C, Na, K, Li), considerando a relevância das interações de carga em processos de adsorção e dessorção. Os resultados obtidos auxiliarão na compreensão da estabilidade do sistema e na determinação da temperatura na qual ocorre a dessorção, conforme a equação de Van't Hoff [84].

## Algoritmos de Verlet na dinâmica molecular

Os algoritmos de Verlet constituem uma classe de métodos numéricos amplamente utilizados em simulações de dinâmica molecular para a integração das equações de movimento de Newton. Entre suas principais qualidades destacam-se a boa conservação da energia total do sistema ao longo do tempo e a simplicidade de implementação, o que os torna particularmente atrativos em simulações de sistemas complexos.

### Formulação Clássica do Método de Verlet

O método original de Verlet calcula a nova posição das partículas com base em uma expansão de Taylor de segunda ordem, utilizando as posições conhecidas nos instantes anteriores e a aceleração atual. Este procedimento elimina a necessidade de armazenar ou atualizar explicitamente as velocidades, o que pode ser proveitoso do ponto de vista computacional. A equação fundamental é dada por:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \Delta t^2 \mathbf{a}(t), \quad (2.18)$$

onde  $\mathbf{r}(t)$  representa a posição da partícula no tempo  $t$ ,  $\mathbf{a}(t)$  é a aceleração resultante das forças atuantes, e  $\Delta t$  é o intervalo de tempo entre os passos da simulação. Apesar da eficiência na conservação de energia, a ausência explícita das velocidades pode ser uma limitação para o cálculo de grandezas termodinâmicas ou quando se deseja acoplar termostatos que exigem informação sobre as velocidades [85].

### Extensão Velocity-Verlet com Cálculo Explícito de Velocidade

O algoritmo *Velocity-Verlet* é uma extensão do método de Verlet tradicional, projetada para resolver essa limitação. Ele fornece uma maneira direta de calcular as velocidades, o que o torna mais apropriado para simulações que envolvem controle de temperatura ou o cálculo de propriedades dinâmicas. A atualização das posições e velocidades é feita em dois passos complementares:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2, \quad (2.19)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} [\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)] \Delta t. \quad (2.20)$$

Esse método oferece uma conservação da energia comparável ao algoritmo de Verlet padrão, mantendo ao mesmo tempo a informação explícita das velocidades. Por essa razão, o método Velocity-Verlet é amplamente utilizado em códigos de simulação de dinâmica molecular modernos [86].

## Controle de temperatura e pressão

Em simulações de Dinâmica Molecular, é essencial monitorar a temperatura e a pressão do sistema para reproduzir condições experimentais específicas ou manter equilíbrios termodinâmicos. Para isso, utilizam-se termostatos para o controle de temperatura e barostatos para o controle da pressão [87].

### Termostatos Nosé-Hoover

Em simulações no ensemble NVT (Número de partículas, Volume e Temperatura constantes), a temperatura do sistema é regulada através de termostatos que ajustam as velocidades das partículas para manter a temperatura-alvo [88]. O Nosé-Hoover é um dos principais termostatos utilizados em simulações de dinâmica molecular. Ele introduz uma variável dinâmica adicional que atua como um reservatório térmico, permitindo controlar a temperatura do sistema e assegurar a correta amostragem do ensemble canônico [89]. A equação de movimento modificada assume a forma:

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \zeta \mathbf{p}_i, \quad (2.21)$$

em que  $\zeta$  representa o parâmetro de acoplamento responsável por ajustar a taxa de troca de energia entre o sistema e o termostato [90, 91].

### Barostatos Berendsen

Em simulações no ensemble NPT (Número de partículas, Pressão e Temperatura constantes), a pressão do sistema é regulada por algoritmos chamados *barostatos*, os quais controlam o volume da caixa de simulação de modo que a pressão média atinja um valor desejado. Esses mecanismos permitem que se reproduza um ambiente termodinâmico mais realista, especialmente em estudos de fases ou propriedades mecânicas de materiais [88].

O Berendsen é um dos principais barostatos utilizados, pois permite uma adaptação gradual da pressão do sistema para um valor-alvo  $P_0$ , de maneira análoga ao termostato correspondente, suavizando flutuações e facilitando a estabilização da pressão durante a

simulação. A taxa de ajuste da pressão segue a equação:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_P}, \quad (2.22)$$

onde  $\tau_P$  é o tempo de relaxação da pressão. Embora este método seja eficiente para atingir rapidamente a pressão desejada, ele não gera distribuições estatisticamente rigorosas das flutuações de volume e, portanto, pode não representar com exatidão o ensemble NPT [92].

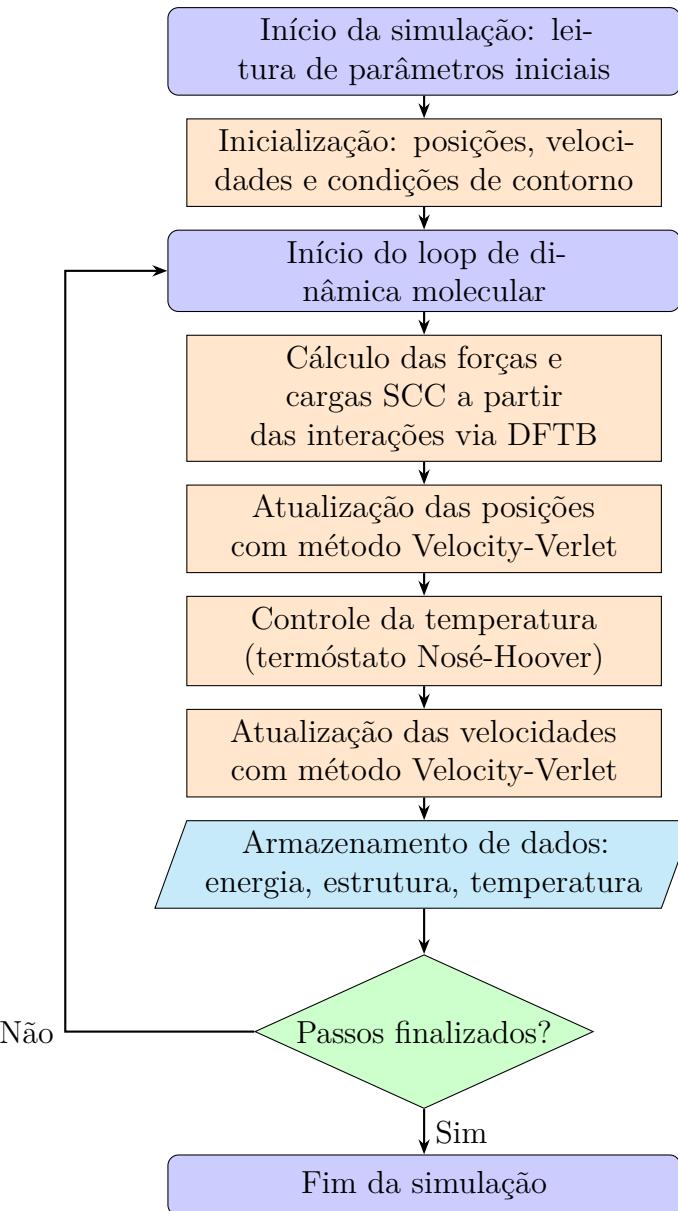


Figura 10 – Funcionamento da simulação de Dinâmica Molecular via DFTB com controle de temperatura.

Fonte: Elaboração própria.

### 3 METODOLOGIA

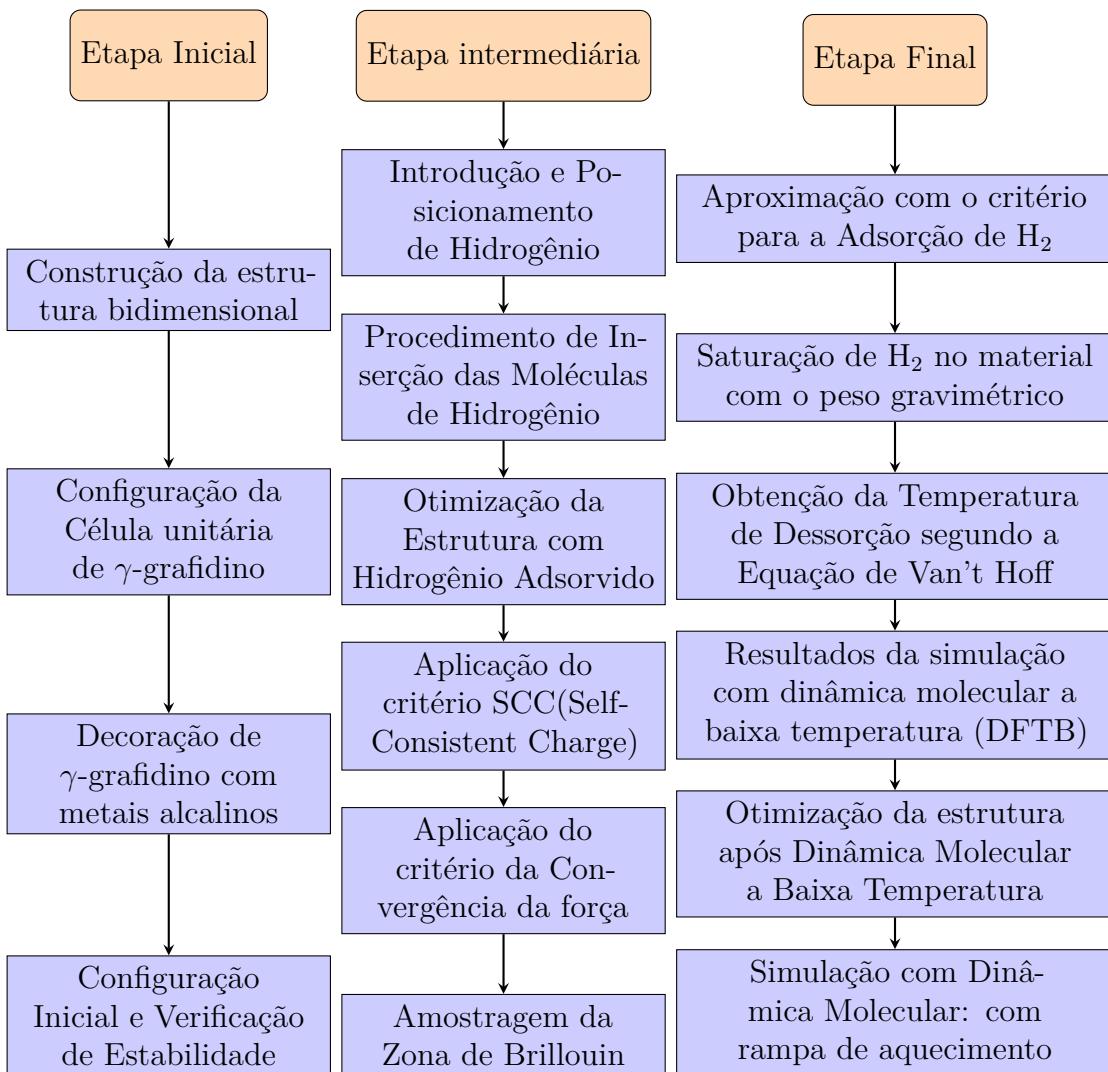


Figura 11 – Etapas da Metodologia do desenvolvimento da pesquisa.

Fonte: Elaboração própria

A metodologia adotada neste trabalho é organizada em três etapas principais como se mostra na Figura 11:

- Construção e preparação da estrutura: Inicialmente, constrói-se a estrutura bidimensional de  $\gamma$ -grafidino e define-se a supercélula correspondente. Em seguida, realiza-se a decoração da estrutura com metais alcalinos e a configuração inicial das diferentes estruturas, após a verificação de sua estabilidade.
- Adsorção de hidrogênio e otimização: Nesta fase, posicionam-se e adsorvem-se moléculas de hidrogênio na estrutura, seguidas da otimização da geometria com hidrogênio adsorvido. Durante a otimização, aplicam-se o critério SCC (Self-Consistent-Charge), o critério de convergência de forças e a amostragem da zona de Brillouin.

- Simulação e análise de resultados: Por fim, aplica-se o critério de adsorção de H<sub>2</sub> e realiza-se a saturação do material conforme o peso gravimétrico correspondente. Determina-se a temperatura de dessorção via equação de Van't Hoff e executam-se simulações de dinâmica molecular a baixa temperatura (DFTB). Após nova otimização da estrutura, obtém-se os resultados finais das simulações, incluindo a rampa de aquecimento, conforme detalhado no Capítulo 4.

### 3.1 Construção da estrutura bidimensional

A construção dessas estruturas geralmente é realizada por meio de ferramentas computacionais que permitem o desenho de redes periódicas em escala atômica. Para esse fim, utilizam-se programas como o Avogadro, o gabedit ou mesmo scripts personalizados, que possibilitam a definição da célula unidade e dos vetores de rede. As estruturas geradas podem ser exportadas em formatos compatíveis com simuladores baseados em métodos semi-empíricos, sendo particularmente útil na modelagem de materiais bidimensionais baseados em carbono, grafeno e seus derivados.

#### Célula unitária de $\gamma$ -grafidino

Das muitas variedades de estruturas que existem, optou-se pelo estudo de  $\gamma$ -grafidino. A modelagem da estrutura foi realizada utilizando uma base unitária composta por 18 átomos de carbono, garantindo uma configuração otimizada que respeita as distâncias de ligação e os ângulos característicos dessa rede cristalina.

#### Supercélula do $\gamma$ -grafidino

Para a modelagem do sistema base, foi construída uma supercélula  $2 \times 2$  a partir da célula unitária do  $\gamma$ -grafidino. A escolha dessa multiplicação visa aumentar o tamanho da célula simulada, permitindo, dessa forma, a inserção de hidrogênios de forma consecutiva, sem interferência artificial entre as imagens periódicas. A célula do  $\gamma$ -grafidino utilizada possui uma área de aproximadamente  $314,29 \text{ \AA}^2$ , com vetores de rede de comprimento  $a = b = 18,98 \text{ \AA}$  e ângulo interno de  $120^\circ$ , refletindo a simetria hexagonal do material, resultado da formação da supercélula. O uso de uma supercélula maior possibilita uma análise mais realista dos efeitos locais causados pela adsorção de hidrogênio e pela presença de decorantes, garantindo simultaneamente o espaçamento suficiente para evitar interações artificiais entre sítios ativos e suas imagens periódicas. Essa abordagem é particularmente importante para simulações com métodos de dinâmica molecular e para a análise da estabilidade estrutural após a funcionalização.

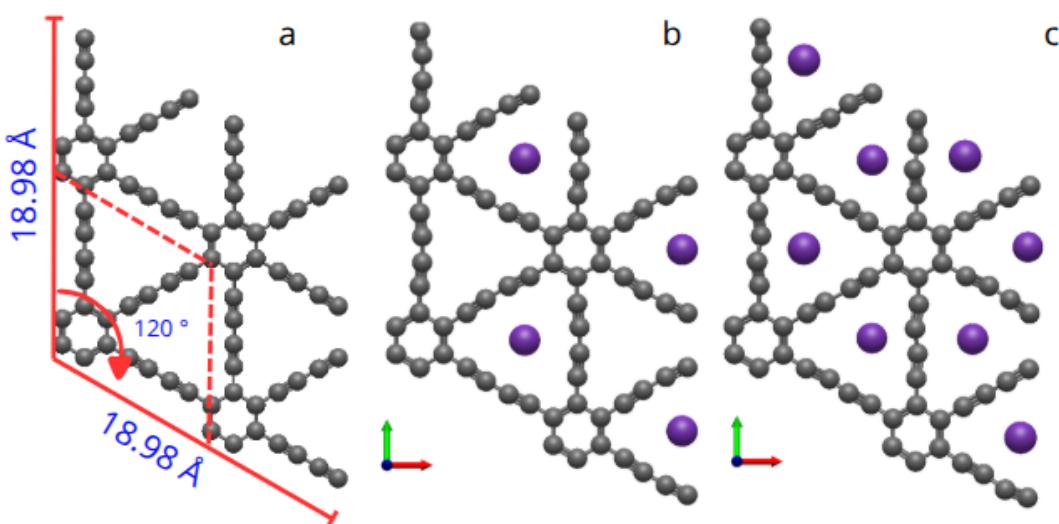


Figura 12 – Estruturas do  $\gamma$ -grafidino com supercélula  $2 \times 2$ : a) configuração não decorada; b) decorada com metal alcalino na vacância V1; c) decorada nas vacâncias V1 e V2.

Fonte: Elaboração própria.

### Decoração de $\gamma$ -grafidino com metais alcalinos

Após a construção do  $\gamma$ -grafidino, a estrutura foi expandida em uma supercélula  $2 \times 2$ . Foram selecionados metais alcalinos do grupo 1 da Tabela Periódica devido à característica de possuírem o último orbital eletrônico do tipo  $sp^1$ , o que implica baixa eletronegatividade e baixa energia de ionização. Dessa forma, átomos de sódio (Na), potássio (K) e lítio (Li) foram inseridos nas vacâncias do  $\gamma$ -grafidino, originando uma nova variedade de estruturas.

No entanto, no conjunto de parâmetros **3OB**, existem restrições associadas às interações entre determinados elementos. Em particular, não há parâmetros disponíveis para o potencial do Li em interação com as espécies K e Na. Assim, as interações **K–Li** e **Na–Li** não estão parametrizadas nesse conjunto, impossibilitando a realização das simulações correspondentes.

### Configuração inicial e verificação de estabilidade

As posições iniciais dos decorantes foram ajustadas para favorecer interações químicas com os átomos de carbono da folha. A estrutura funcionalizada resultante foi verificada juntamente com a integridade geométrica antes da introdução de moléculas decorantes.

### 3.2 Introdução e posicionamento de H<sub>2</sub>

Neste trabalho, moléculas de hidrogênio molecular (H<sub>2</sub>) foram adsorvidas sobre as estruturas geradas após o processo de decoração descrito na Seção ???. O posicionamento dos hidrogênios foi planejado de maneira a abranger diferentes configurações, começando por casos extremos até situações intermediárias. Foram consideradas três orientações principais para o arranjo das moléculas:

- **Configuração paralela (deitada):** Refere-se a moléculas orientadas com o eixo principal paralelo ao plano da estrutura.
- **Configuração perpendicular (em pé):** Todas as moléculas orientadas com o eixo principal perpendicular ao plano da estrutura.
- **Configuração mista:** Onde as moléculas são posicionadas de maneira aleatória, variando entre as orientações paralela e perpendicular.

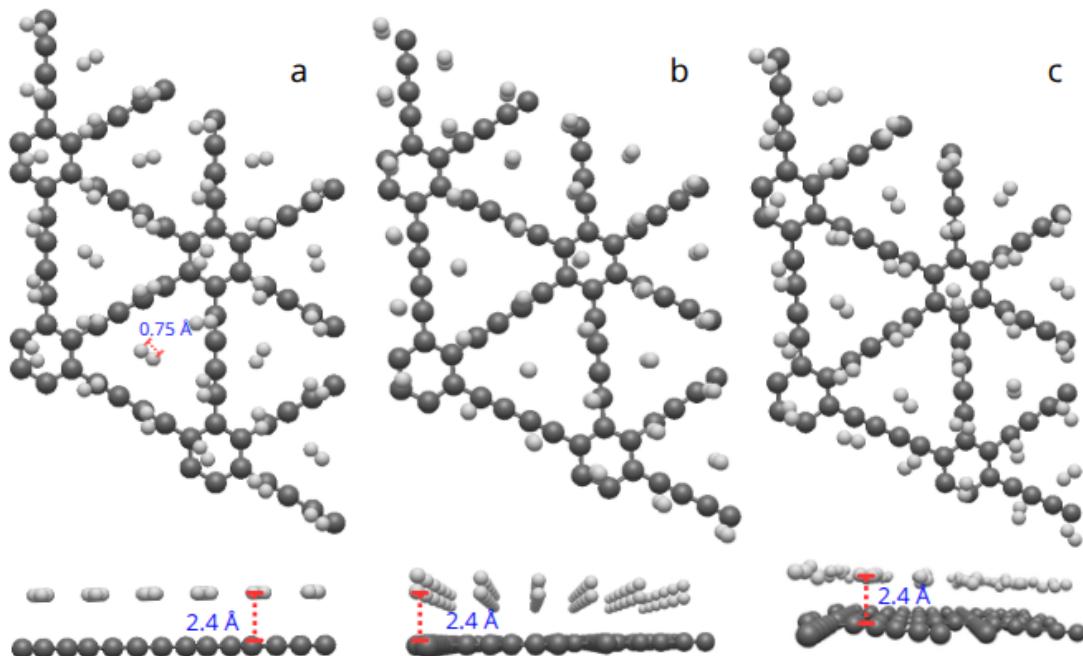


Figura 13 – Posicionamento da direção das moléculas de H<sub>2</sub> adsorvidas sobre o  $\gamma$ -grafidino com supercélula 2×2, nas configurações: a) horizontal; b) vertical; c) aleatória.

Fonte: Elaboração própria.

Essa abordagem permitiu simular diferentes cenários de interação física entre o hidrogênio e a superfície decorada, buscando capturar as situações de maior interesse prático para aplicações em armazenamento de hidrogênio.

### Procedimento de inserção das moléculas de hidrogênio

Para avaliar corretamente a interação entre o hidrogênio e as superfícies decoradas, foi necessário realizar a adsorção de moléculas de H<sub>2</sub> de forma progressiva e controlada. As moléculas foram inseridas uma a uma, buscando sempre a melhor distribuição espacial possível, dessa forma evitar aglomerações locais e garantir uma cobertura uniforme da superfície. Foram consideradas duas situações distintas para o posicionamento das moléculas:

- **Monocamada:** Moléculas de hidrogênio adsorvidas apenas sobre a face superior da estrutura decorada.
- **Bicamada:** Moléculas de hidrogênio adsorvidas simultaneamente sobre as faces superior e inferior da folha de  $\gamma$ -grafidino decorado.

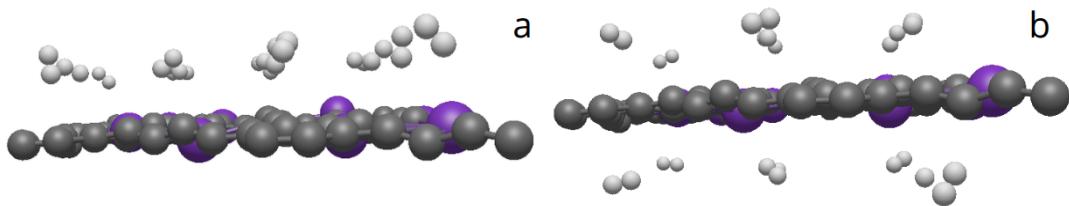


Figura 14 – Posicionamento das moléculas de H<sub>2</sub> sobre o sistema  $\gamma$ -grafidino + Na + Na: a) monocamada, com adsorção apenas na superfície superior; b) bicamada, com adsorção nas superfícies superior e inferior.

Fonte: Elaboração própria.

A diferença entre a monocamada e a bicamada permitiu uma análise mais completa do potencial de armazenamento das folhas funcionais, levando em conta variações na ocupação espacial e nas condições de operação prática.

### 3.3 Otimização da estrutura com hidrogênio adsorvido

A otimização das geometrias com hidrogênio adsorvido foi realizada utilizando o programa DFTB+, conforme descrito na Seção 2.8. O objetivo dessa etapa é encontrar a configuração de menor energia total do sistema, garantindo uma estrutura estável sob os critérios físicos definidos.

#### Critério de SCC

Durante o processo de otimização, foi ativada a opção de carga auto-consistente (Self-Consistent Charge, SCC), que considera os efeitos de redistribuição de carga entre

os átomos. O critério de convergência adotado para esse ciclo foi definido por meio do parâmetro:

$$\text{SCCTolerance} = 1 \times 10^{-6} e2$$

Esse valor representa o limite máximo permitido para a variação da carga entre duas iterações consecutivas do ciclo SCC. Em outras palavras, o ciclo de carga é considerado convergido quando a diferença na distribuição de carga total entre iterações sucessivas é inferior a  $10^{-6}$  elétrons. Esse critério é essencial para garantir que a solução do sistema de equações de carga atinja estabilidade eletrônica antes de proceder a cada etapa da otimização geométrica.

### Critério da convergência da força

Para a convergência geométrica, adotou-se como critério principal o valor máximo permitido para o módulo do gradiente da energia total em relação às coordenadas atômicas individuais, definido por:

$$\text{GradElem} = 1 \times 10^{-5} \text{ Ha/Bohr}$$

Esse valor estabelece que a otimização é considerada convergida quando a força residual sobre cada átomo é inferior a  $10^{-4}$  Hartree por bohr. É possível afirmar que todos os átomos estejam suficientemente próximos de um ponto mínimo local da superfície de energia potencial, representando assim uma estrutura fisicamente estável. Os parâmetros escolhidos refletem um equilíbrio entre precisão e viabilidade computacional, tornando-se apropriados para simulações envolvendo sistemas moleculares e materiais bidimensionais com adsorção do tipo físico-química, como o  $\gamma$ -grafidino decorado com metais alcalinos e funcionalizado com moléculas de hidrogênio.

### Amostragem da zona de Brillouin

Para a amostragem da zona de Brillouin, foi utilizada uma malha uniforme de pontos  $\mathbf{k}$  com densidade  $5 \times 5 \times 1$  de pontos K descrita na seção 2.3. Esse valor foi escolhido considerando o caráter bidimensional da estrutura simulada, que representa periodicidade apenas nos planos  $x$  e  $y$ , e vácuo suficiente na direção  $z$  para evitar interações espúrias entre as imagens periódicas da folha de  $\gamma$ -grafidino. A densidade  $5 \times 5$  nos planos  $x$  e  $y$  garante uma amostragem adequada da estrutura eletrônica no espaço recíproco, permitindo capturar corretamente variações no potencial e nas distribuições de carga geradas pelas interações de adsorção com metais alcalinos e moléculas de hidrogênio. Por outro lado, o uso de apenas um ponto na direção  $z$  ( $k_z = 1$ ) é suficiente para sistemas bidimensionais com vácuo, pois não há dispersão significativa de bandas nessa direção. Testes prévios com malhas mais densas (como  $6 \times 6 \times 1$  ou  $7 \times 7 \times 1$ ) mostraram que as variações na

energia total e nas forças atômicas foram insignificantes, enquanto o custo computacional aumentou de forma significativa. Assim, a escolha de uma malha  $5 \times 5 \times 1$  representa um bom compromisso entre precisão e eficiência, sendo adequada para cálculos de otimização estrutural em materiais bidimensionais baseados em carbono.

### Critério para adsorção de H<sub>2</sub>

Para determinar se as moléculas de H<sub>2</sub> estão efetivamente adsorvidas na estrutura, adotou-se como critério a distância intermolecular, baseada no raio de van der Waals (Seção 2.4). Esse critério garante que a separação entre as moléculas de H<sub>2</sub> e a superfície do material esteja dentro da faixa de atuação do fenômeno de fissão física, refletindo uma aproximação realista e energeticamente viável para o armazenamento.

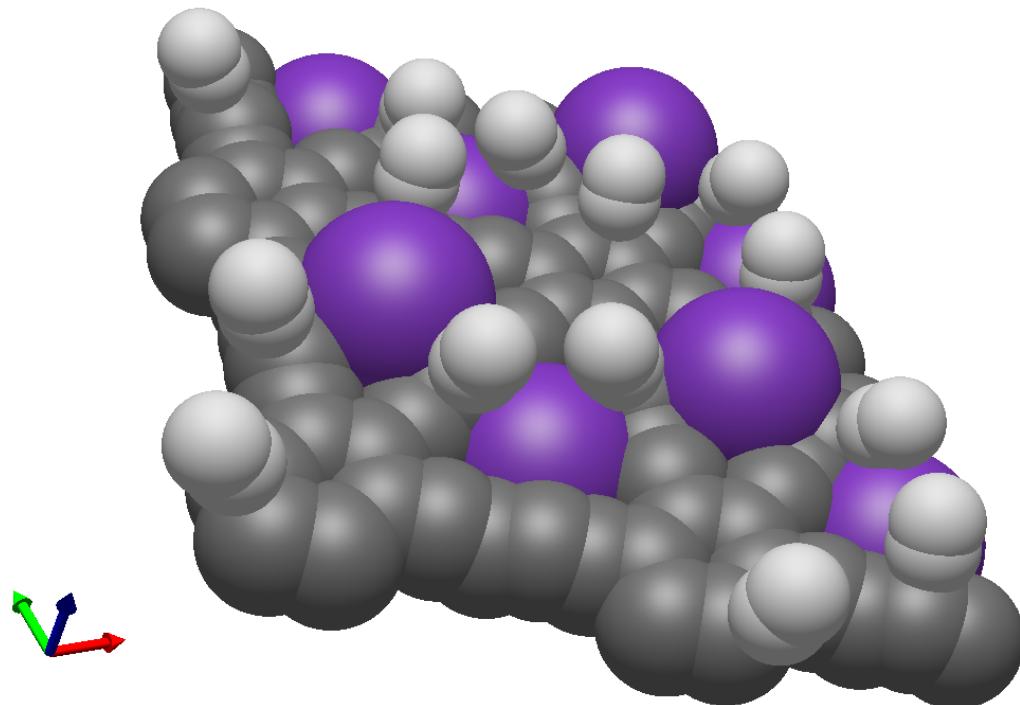


Figura 15 – Adsorção H<sub>2</sub> sobre  $\gamma$ -grafidino+Na+Na colocando em evidencia os raios de Van der Waals.

Fonte: Elaboração própria.

### Saturação de H<sub>2</sub> do material e peso gravimétrico

O processo de colocação do H<sub>2</sub> é otimizado considerando as possibilidades descritas de monocamada e bicamada (Seção 3.2), adicionando H<sub>2</sub> progressivamente até a saturação máxima de adsorção para as estruturas puras e decoradas (Seção 3.1), respeitando a estabilidade das interações físicas predominantes, especialmente as forças de van der Waals (Seção 2.4).

## Temperatura de dessorção segundo a Equação de Van't Hoff

Para obter a temperatura de dessorção do hidrogênio, é fundamental extrair a energia final após ser otimizada, utilizando a equação 2.2 (Van't Hoff), que relaciona a constantes de equilíbrio do processo de adsorção de H<sub>2</sub> com os valores dos parâmetros termodinâmicos constantes.

### 3.4 Dinâmica molecular a baixa temperatura (DFTB)

Com o intuito de avaliar a estabilidade e o comportamento das moléculas de H<sub>2</sub> adsorvidas na superfície do material, foi realizada uma simulação de dinâmica molecular utilizando o método DFTB+ com uma temperatura de 30 K. A escolha de uma temperatura tão baixa visa minimizar a contribuição térmica excessiva e observar possíveis reordenamentos naturais das moléculas de hidrogênio em busca de configurações energeticamente mais favoráveis. Na simulação, monitorou-se a posição relativa das moléculas de H<sub>2</sub> com relação à superfície, analisando-se, ao longo do tempo, as moléculas permaneciam dentro da faixa de distância definida pelo critério de adsorção baseado nos *raios de Van der Waals* (Seção 2.4). Esse procedimento permitiu verificar se todas as moléculas inicialmente posicionadas e as adsorvidas mantinham tal condição após o reequilíbrio estrutural, confirmando assim a validade e a estabilidade do modelo de adsorção adotado.

### 3.5 Otimização da estrutura após dinâmica molecular a baixa temperatura

Após a simulação de dinâmica molecular em baixa temperatura, foi realizada uma nova etapa de otimização estrutural, seguindo os mesmos parâmetros descritos na Seção 3.3, com o objetivo de refinar a geometria final do sistema. Esse procedimento tem como finalidade eliminar possíveis forças residuais da etapa de dinâmica molecular. Nesse contexto, existe uma ferramenta para garantir uma configuração final mais estável e fisicamente coerente para as análises subsequentes.

### 3.6 Dinâmica molecular com rampa de aquecimento

Após a criação das estruturas otimizadas na Seção 3.5, foi realizada uma dinâmica molecular com aquecimento gradual do sistema, aumentando a temperatura até atingir o ponto em que o H<sub>2</sub> deixa de interagir com a estrutura. Adotou-se como critério a distância intermolecular, baseada na Seção 2.4, para gerar os resultados, os quais são descritos nos gráficos e tabelas no capítulo seguinte.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 Avaliação estrutural dos $\gamma$ -Grafinos

A primeira etapa deste trabalho baseou-se na caracterização das estruturas dos diferentes tipos de  $\gamma$ -grafinos considerados:  $\gamma$ -grafino  $\gamma$ -grafidino,  $\gamma$ -grafitrino e  $\gamma$ -grafiquatrino. Após a construção e relaxamento geométrico das supercélulas, calculou-se as energias de formação para cada uma das estruturas, empregando a equação 2.1. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 2, para supercélulas com fator de repetição 1x1, 2x2, 3x3 e 4x4.

Estrutura	$E_{\text{form}} \text{ 1x1 (eV)}$	$E_{\text{form}} \text{ 2x2 (eV)}$	$E_{\text{form}} \text{ 3x3 (eV)}$	$E_{\text{form}} \text{ 4x4 (eV)}$
$\gamma$ -grafino	-8,15838	-8,15832	-8,15410	-8,15832
$\gamma$ -grafidino	-8,01140	-8,01143	-8,01142	-8,01143
$\gamma$ -grafitrino	-7,93745	-7,93744	-7,93744	-7,93744
$\gamma$ -grafiquatrino	-7,89572	-7,89573	-7,89573	-7,89573

Tabela 2 – Energia de formação das estruturas de  $\gamma$ -grafinos em diferentes tamanhos de supercélulas.

Fonte: Elaboração própria.

Os resultados mostram que, em geral, as energias de formação se mantêm bastante estáveis ao aumentar o tamanho da supercélula. Essa estabilidade é indicativa da convergência dos cálculos em relação ao tamanho da célula periódica, o que valida a confiabilidade dos resultados obtidos para células maiores. O  $\gamma$ -grafino apresenta a menor energia de formação entre as estruturas analisadas, sugerindo maior estabilidade termodinâmica relativa.

Por outro lado, o  $\gamma$ -grafiquatrino exibe a maior energia de formação (menos negativa), o que indica que essa estrutura é energeticamente menos favorável. A pequena variação entre os valores obtidos para as supercélulas maiores (3x3 e 4x4) indica que as interações de borda e os efeitos periódicos já estão suficientemente amortecidos, e que as propriedades energéticas intrínsecas da estrutura já podem ser consideradas para serem analisadas.

A análise comparativa entre os diferentes  $\gamma$ -grafinos permite observar que, à medida que a estrutura se torna mais complexa (com maior número de ligações triplas), a energia de formação tende a aumentar (tornar-se menos negativa). Isso pode estar relacionado com o aumento da tensão estrutural interna ou com a menor densidade de ligações conjugadas eficientes.

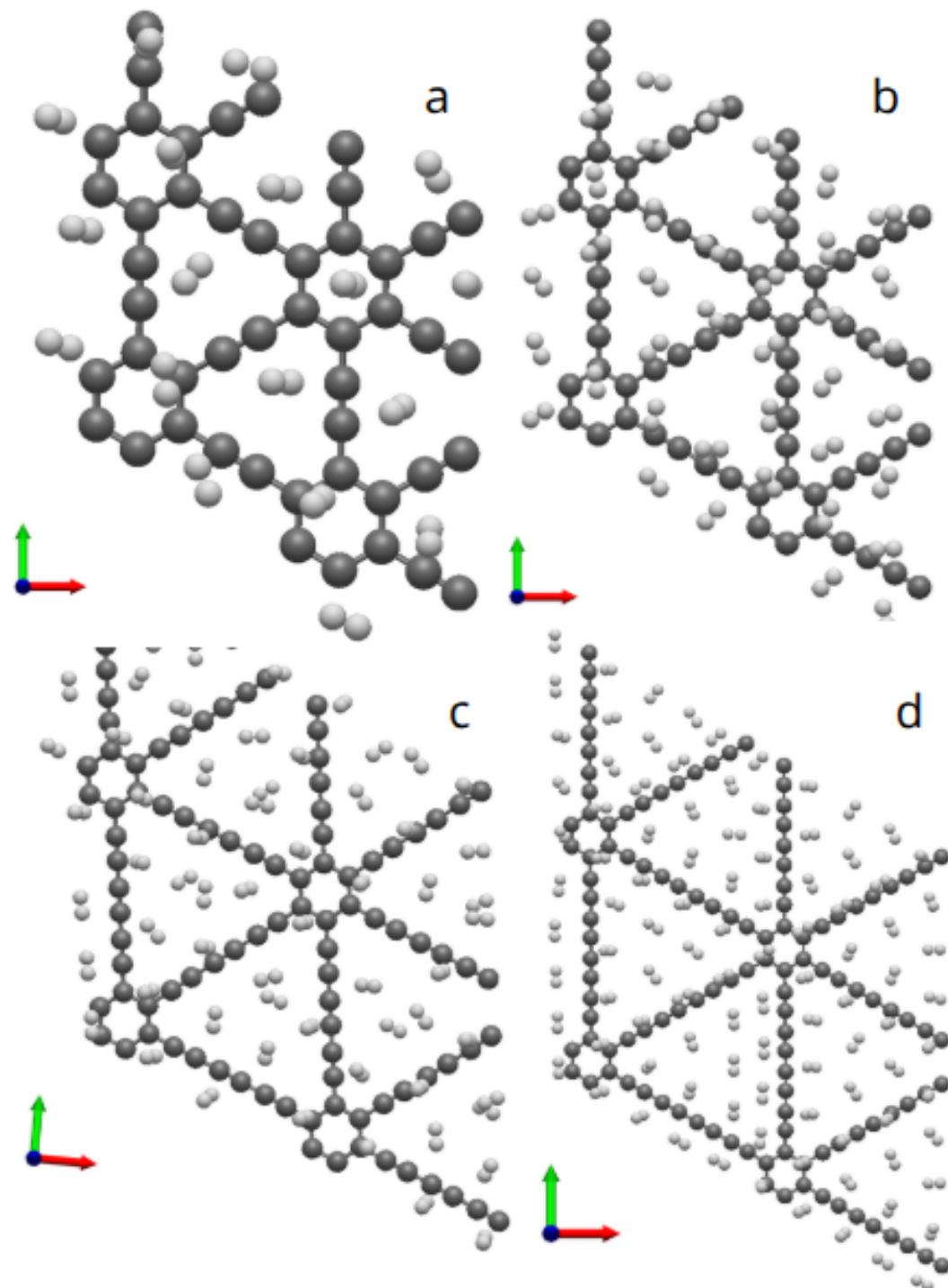


Figura 16 – Distribuição da monocamada de H<sub>2</sub> no ponto de saturação máxima sobre as estruturas: a)  $\gamma$ -grafino; b)  $\gamma$ -grafidino; c)  $\gamma$ -grafitrino; d)  $\gamma$ -grafiquatrino.

Fonte: Elaboração própria.

## 4.2 Análise da adsorção e saturação de hidrogênio $H_2$ em superfícies de $\gamma$ -grafinos

Com as estruturas otimizadas e cuja estabilidade foi confirmada, as moléculas de hidrogênio  $H_2$  foram posicionadas a uma distância de 2,4 Å da superfície, de forma sequencial, até atingir a saturação máxima, como mostrado na Figura 16. Em seguida, realizou-se o cálculo dos pesos gravimétricos apenas quando o material atingiu o ponto de saturação de  $H_2$  para os  $\gamma$ -grafinos. Comparando o posicionamento inicial das moléculas de hidrogênio  $H_2$ , antes da otimização, os resultados dos pesos gravimétricos são apresentados na Tabela 3.

Estrutura	%wt Monocamada			%wt Bicamada		
	Horizontal	Vertical	Aleatório	Horizontal	Vertical	Aleatório
$\gamma$ -grafino	6,189	6,189	6,189	11,656	11,656	11,656
$\gamma$ -grafidino	8,475	8,475	8,475	14,793	14,793	14,793
$\gamma$ -grafitrino	10,140	10,140	10,140	18,414	18,414	18,414
$\gamma$ -grafiquatrino	12,195	12,195	12,195	21,739	21,739	21,739

Tabela 3 – Valores de peso gravimétrico calculados para estruturas de  $\gamma$ -grafinos com adsorção de  $H_2$  em monocamada e bicamada, utilizando supercélulas  $2 \times 2$ .

Fonte: Elaboração própria.

Os resultados obtidos indicam que os  $\gamma$ -grafinos permanecem estruturalmente estáveis mesmo após a introdução de moléculas de  $H_2$  sobre suas superfícies. Verificou-se que as estruturas apresentam uma área superficial maior devido à presença de um maior número de ligações triplas, as quais permitem a inserção de uma quantidade superior de moléculas de  $H_2$ , que contém dentro dessas vacâncias. Essa característica contribui para uma maior capacidade de saturação, sem comprometer a integridade estrutural do material, conforme ilustrado na Figura 16.

A energia média de adsorção é obtida conforme a Equação 2.5. A estimativa da temperatura de dessorção foi feita a partir da expressão de Van't Hoff (Equação 2.2), que relaciona as variações termodinâmicas do processo à constante de equilíbrio.

Para o  $\gamma$ -grafino (Figura 17a–b), a adsorção inicial apresenta energia de  $-0,058$  eV por molécula de  $H_2$ , que se torna progressivamente mais favorável com o aumento do número de moléculas, convergindo para um valor médio próximo de  $-0,070$  eV à medida que a superfície se aproxima da saturação. O perfil estimado da temperatura de dessorção (Figura 17b) reflete essa tendência: a temperatura inicia aproximadamente em 75 K e converge para cerca de 95 K próximo à saturação.

No  $\gamma$ -grafidino (Figura 17c–d) observou-se uma energia média de adsorção inicial de  $-0,050$  eV. A curva de energia apresenta flutuações pronunciadas na faixa de 10 a 16 moléculas de  $H_2$ , fenômeno que atribuímos à acomodação das moléculas nas vacâncias de maior dimensão e à sensibilidade da interação com a orientação do  $H_2$ . Apesar dessa

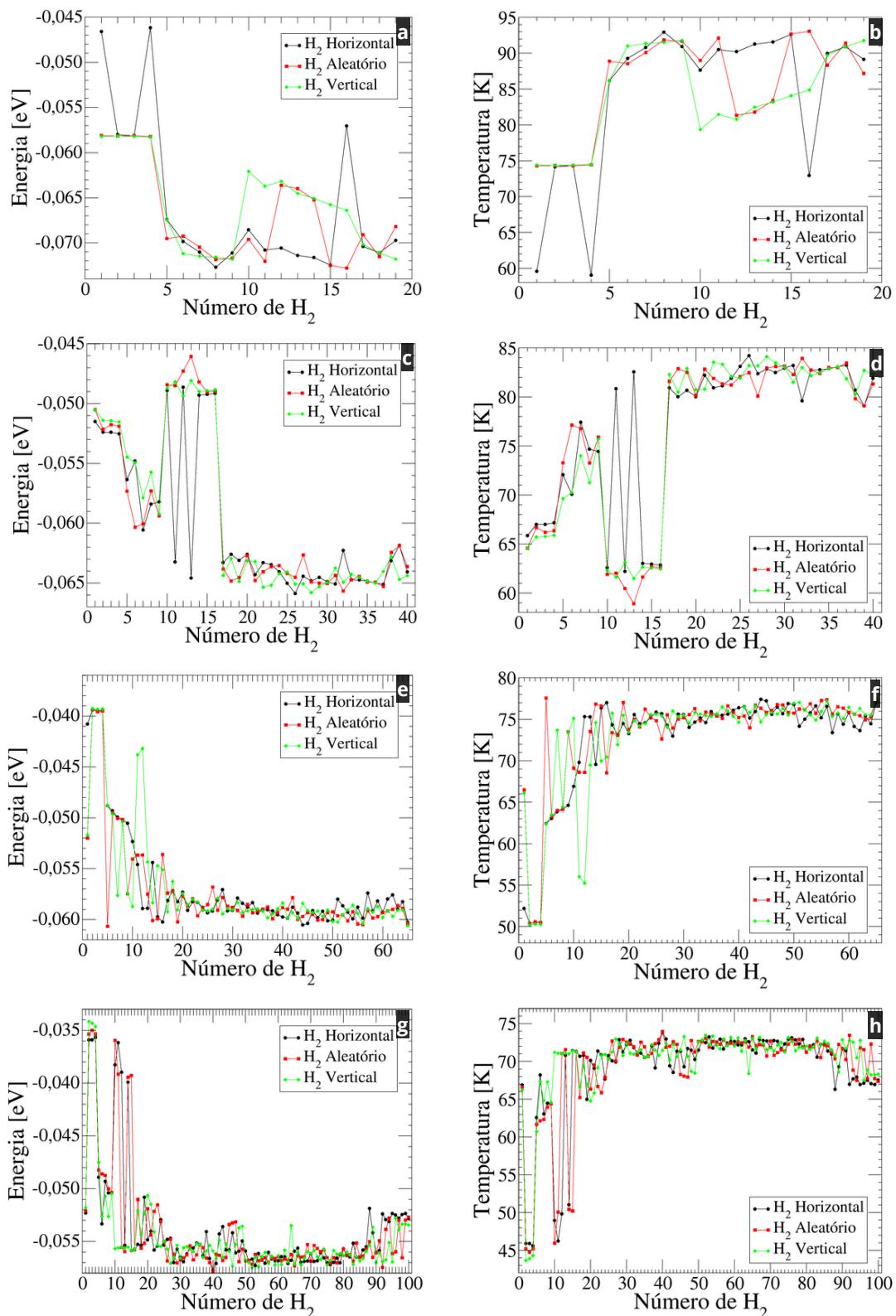


Figura 17 – Perfis de energia de adsorção média e temperatura de dessorção com monocamada de  $H_2$  para estrutura: a) e b)  $\gamma$ -grafino; c) e d)  $\gamma$ -grafidino; e) e f)  $\gamma$ -grafitrino; g) e h)  $\gamma$ -grafiquatrino.

Fonte: Elaboração própria.

irregularidade, a energia média tende a convergir para cerca de  $-0,066$  eV próximo à saturação. O correspondente perfil de temperatura de dessorção inicia em aproximadamente  $65$  K e, após a região instável ( $10\text{--}16$  moléculas), converge para  $\sim 83$  K ao aproximar-se da saturação.

De modo análogo, o  $\gamma$ -grafidino (Figura 17e–f) apresenta uma energia de adsorção inicial de  $-0,053$  eV, estabilizando-se em torno de  $-0,058$  eV à medida que o número de moléculas de  $H_2$  adsorvidas aumenta. Nesta estrutura, a vacância é mais ampla, conferindo maior liberdade de posicionamento para as moléculas de  $H_2$ , o que resulta em variações energéticas menos acentuadas do que no grafidino. O perfil de temperatura de dessorção associado converge para aproximadamente  $75$  K.

Por fim, o  $\gamma$ -grafiquatrino (Figura 17g–h) exibe comportamento atípico na faixa de  $10$  a  $16$  moléculas de  $H_2$ , onde a tentativa de acomodar mais de três moléculas na mesma vacância gera interações repulsivas, especialmente quando a orientação inicial das moléculas é horizontal ou aleatória. A presença das moléculas de  $H_2$  nas vacâncias gera variações notáveis na curva energética, devido à repulsão intermolecular ao se acomodarem nesses espaços. À medida que o sistema se aproxima da saturação, a energia de adsorção converge para  $-0,056$  eV e a temperatura de dessorção tende a estabilizar em torno de  $70$  K, embora com maiores oscilações próximas à saturação devido à dificuldade de inserção das últimas moléculas e à possibilidade de estas atravessarem o material.

No caso em que os hidrogênios foram posicionados na bicamada abaixo e acima da superfície do grafidino, os resultados foram obtidos conforme as mesmas expressões da energia média de adsorção (Equação 2.5) e da estimativa da temperatura de dessorção pela relação de Van't Hoff (Equação 2.2).

Para o  $\gamma$ -grafino (Figura 18a–b), a adsorção inicial apresenta energia de  $-0,057$  eV por molécula de  $H_2$ , tornando-se progressivamente mais favorável com o aumento do número de moléculas, até convergir para um valor médio de aproximadamente  $-0,073$  eV próximo à saturação. O perfil de temperatura de dessorção (Figura 18b) segue essa mesma tendência: inicia por volta de  $75$  K e atinge cerca de  $93$  K na saturação.

No  $\gamma$ -grafidino (Figura 18c–d), a energia média de adsorção inicia em  $-0,050$  eV. Observam-se flutuações e diferenças marcantes entre  $20$  e  $33$  moléculas de  $H_2$ . No caso vertical, a energia é de aproximadamente  $-0,050$  eV; no caso horizontal, em torno de  $-0,065$  eV; e no caso de aleatório, a energia oscila entre esses dois valores. Essas variações estão novamente associadas à presença de vacâncias de maior dimensão, nas quais as moléculas de  $H_2$  tentam se acomodar. A energia converge para cerca de  $-0,067$  eV próximo à saturação. O perfil de temperatura de dessorção começa em aproximadamente  $65$  K e, após a faixa instável ( $20\text{--}33$  moléculas), estabiliza-se próximo de  $85$  K.

O  $\gamma$ -grafitrino (Figura 18e–f) apresenta uma energia de adsorção inicial de  $-0,053$  eV, flutuando até  $-0,035$  eV nas primeiras moléculas de  $H_2$  adsorvidas, e tornando-se mais

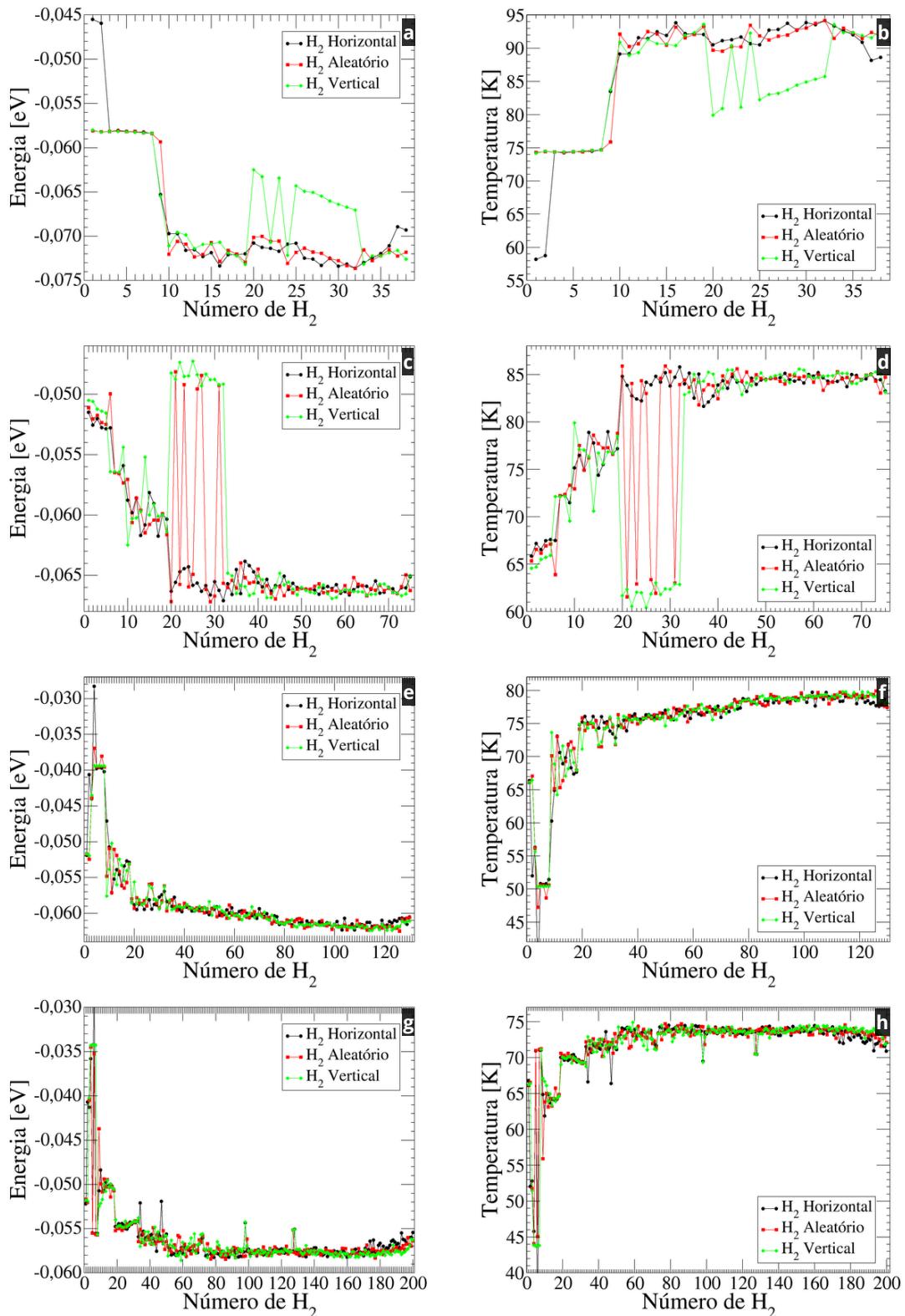


Figura 18 – Perfis de energia de adsorção média e temperatura de dessorção com bicamada de H<sub>2</sub> para estrutura: a) e b)  $\gamma$ -grafino; c) e d)  $\gamma$ -grafidino; e) e f)  $\gamma$ -grafitrino; g) e h)  $\gamma$ -grafiquatrino.

Fonte: Elaboração própria.

estável após a adsorção de 20 moléculas, convergindo para cerca de  $-0,058$  eV. Nesta estrutura, a vacância mais ampla favorece maior liberdade de orientação das moléculas de  $\text{H}_2$ , resultando em variações energéticas menos acentuadas. A temperatura de dessorção associada converge para aproximadamente 78 K.

Por fim, o  $\gamma$ -grafiquatrino (Figura 18g–h) apresenta comportamento atípico entre 5 e 15 moléculas de  $\text{H}_2$ , devido à tentativa de acomodar mais de três moléculas na mesma vacância, o que induz interações repulsivas e instabilidade energética, especialmente com orientações horizontais ou aleatórias. A energia de adsorção converge para  $-0,058$  eV próximo à saturação, enquanto a temperatura de dessorção tende a estabilizar-se em torno de 74 K. No caso da bicamada, observa-se um aumento consistente da temperatura de dessorção em todos os materiais em comparação com a monocamada. Além disso, ao realizar a otimização em algumas configurações, observa-se a passagem de moléculas de  $\text{H}_2$  através das vacâncias durante o processo de otimização da estrutura.

#### 4.3 Avaliação estrutural do $\gamma$ -grafidino com decorante de metais alcalino

Após a obtenção dos resultados para os  $\gamma$ -grafinos considerando a interação com moléculas de hidrogênio, foi selecionado o  $\gamma$ -grafidino para o estudo da incorporação de um decorante. A escolha desta estrutura se deve ao fato de apresentar vacâncias do tipo V1 e V2, que, devido ao seu raio de van der Waals, oferecem um espaço suficientemente amplo para acomodar átomos de metais alcalinos como decorantes na superfície, conforme ilustrado nas Figura 7 e 12.

As combinações de decorantes nas vacâncias V1 e V2 foram analisadas com o objetivo de identificar configurações estruturalmente estáveis para o sistema  $\gamma$ -grafidino+V1+V2. As energias de ligação foram calculadas utilizando a Equação 2.3, e os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Devido à ausência de parâmetros para interações envolvendo lítio (Li) no conjunto 3OB do *DFTB+*, que não possui parametrização com sódio (Na) e potássio (K), não foi possível estudar combinações como Na–Li ou K–Li. Adicionalmente, para a combinação Li+Li, a estrutura não se estabilizou, apresentando deformações e rupturas; por isso, tais configurações foram desconsideradas.

Estrutura	$E_{\text{form}} \text{ 2x2 (eV)}$	Estrutura	$E_{\text{form}} \text{ 2x2 (eV)}$
$\gamma$ -grafidino+K	-7,697	$\gamma$ -grafidino+K+K	-7,389
$\gamma$ -grafidino+Na	-7,693	$\gamma$ -grafidino+Na+Na	-7,399
$\gamma$ -grafidino+Li	-7,694	$\gamma$ -grafidino+Na+K	-7,399

Tabela 4 – Energias de formação dos  $\gamma$ -grafidinos decorados com (K, Na, Li)

Fonte: Elaboração propria.

Observa-se que, quando apenas a vacância V1 é ocupada, a energia de ligação é de

aproximadamente  $-7,69$  eV, indicando maior estabilidade. No entanto, quando ambas as vacâncias V1 e V2 são simultaneamente ocupadas, a energia de ligação aumenta para cerca de  $-7,39$  eV, sugerindo uma redução relativa da estabilidade do sistema. Esse comportamento evidencia que a ocupação exclusiva da vacância V1 resulta em uma configuração energeticamente mais favorável.

#### **4.4 Análise da adsorção e saturação de hidrogênio $H_2$ em superfícies de $\gamma$ -grafidino com decorantes de metais alcalinos.**

Para o sistema  $\gamma$ -grafidino funcionalizado com decorantes de metais alcalinos, realizou-se um estudo detalhado, dividido em três métodos: otimização simples, otimização em baixa temperatura e com dinâmica aplicando rampa de aquecimento.

##### **Otimização simples**

Nesse método, realizou-se uma otimização das estruturas com a mesma abordagem de adicionar moléculas de hidrogênio sequencialmente e, por fim, calcular a energia média de adsorção utilizando a equação 2.4 e a temperatura de dessorção pela equação 2.2. Os resultados estão apresentados na Figura 19.

Ao analisar a adsorção em monocamada de moléculas de  $H_2$  sobre o  $\gamma$ -grafidino decorado com V1 (K, Li e Na) (Figura 19a-b), observa-se que a energia de adsorção média apresenta valores iniciais em torno de  $-0,055$  eV para Li e Na, enquanto para K o valor é de aproximadamente  $-0,077$  eV nas primeiras moléculas de hidrogênio. Após a quinta molécula de  $H_2$ , ocorre uma variação abrupta: para K, a energia estabiliza-se entre  $-0,080$  e  $-0,085$  eV; no caso do Li, parte de  $-0,13$  eV e aproxima-se de  $-0,09$  eV; para o Na, inicia em  $-0,09$  eV e sobe gradualmente até cerca de  $-0,08$  eV.

As temperaturas de dessorção seguem tendência semelhante. Para as primeiras moléculas de  $H_2$ , o valor é de cerca de 80 K para K e 70 K para Li e Na, seguido por um aumento abrupto. No caso do K, estabiliza-se entre 98 K e 100 K; para o Li, o aumento é mais acentuado, atingindo cerca de 170 K antes de decair gradualmente até aproximadamente 120 K; para o Na, a temperatura inicial de 130 K diminui continuamente até cerca de 116 K. Esse comportamento inicial, com energias e temperaturas relativamente baixas seguidas de variações bruscas, sugere que as moléculas de  $H_2$  ocupam primeiramente vacâncias livres não decoradas, padrão também observado na ausência de decorantes (Figura 17c-d). Após a quinta molécula, a influência dos átomos decorantes torna-se mais evidente, elevando a energia e a temperatura de dessorção.

No caso da bicamada de  $H_2$  (Figura 19c-d), para K a energia inicial é de aproximadamente  $-0,063$  eV, com queda abrupta para cerca de  $-0,08$  eV, permanecendo nesse patamar. Para Li e Na, a energia mantém-se até o nono hidrogênio em torno de  $-0,056$  eV,

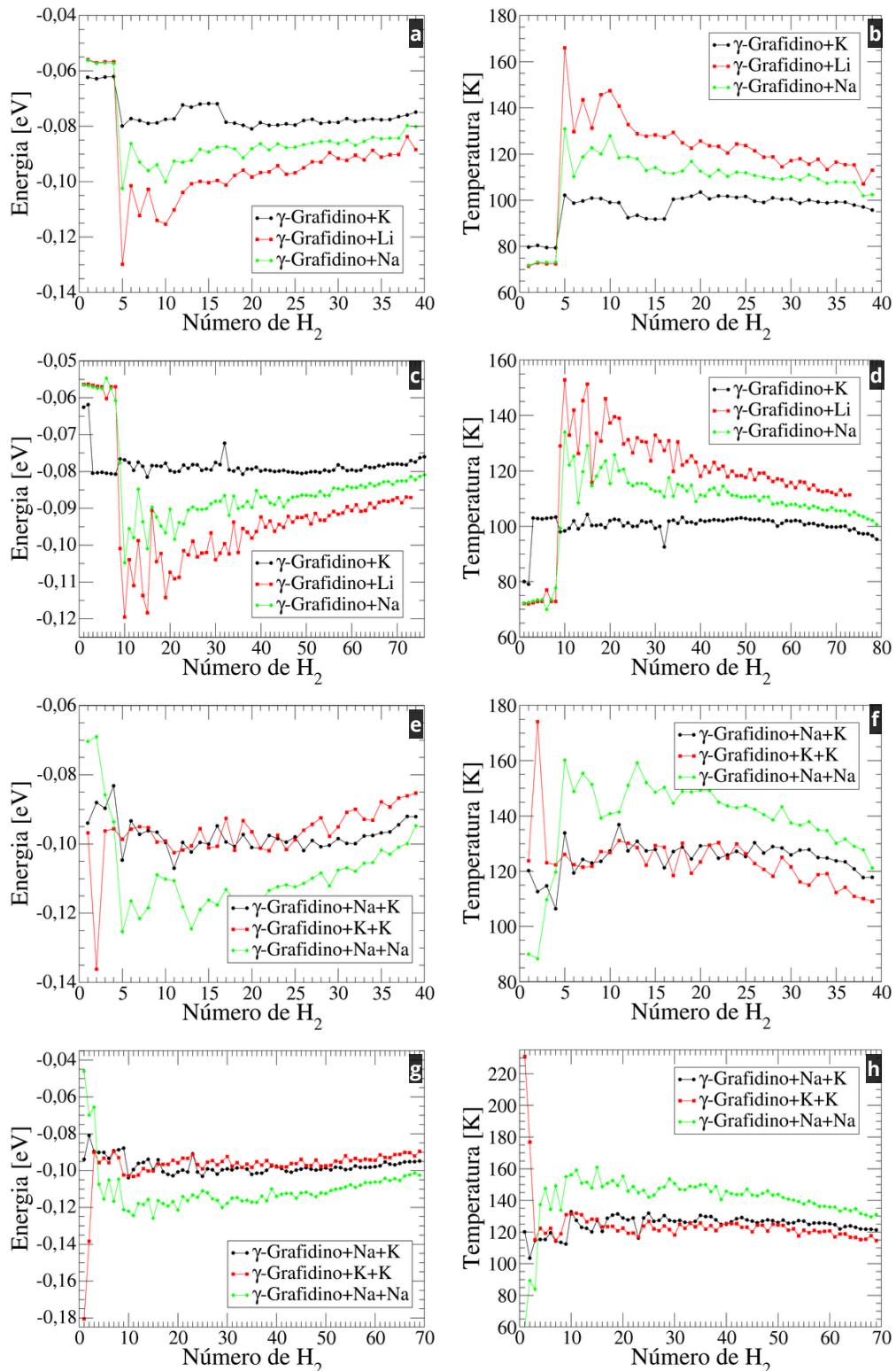


Figura 19 – Perfis da energia média de adsorção e da temperatura de dessorção, obtidos a partir das estruturas previamente otimizadas, para: a–b) monocamada de H<sub>2</sub> sobre  $\gamma$ -grafidino+V1; c–d) bicamada de H<sub>2</sub> sobre  $\gamma$ -grafidino+V1; e–f) monocamada de H<sub>2</sub> sobre  $\gamma$ -grafidino+V1+V2; e g–h) bicamada de H<sub>2</sub> sobre  $\gamma$ -grafidino+V1+V2.

Fonte: Elaboração própria.

seguida de queda abrupta: para Li, atinge  $-0,119$  eV e converge próximo de  $-0,094$  eV, observando-se saturação com menor número de  $\text{H}_2$ ; para Na, cai para cerca de  $-0,105$  eV e estabiliza próximo de  $-0,082$  eV.

As temperaturas de dessorção na bicamada indicam que, para K, o valor inicial é de 80 K e estabiliza rapidamente (a partir da terceira molécula) em torno de 104 K, com pequenas flutuações. Para Li, parte de 70 K, sobe abruptamente para cerca de 150 K, com flutuações mais amplas, e decai até 120 K. Já para Na, a subida inicial atinge 130 K, seguida de oscilações e queda até cerca de 100 K.

Ao analisar a monocamada de  $\text{H}_2$  sobre o  $\gamma$ -grafidino+V1+V2, considerando combinações de decorantes Na+K, K+K e Na+Na (Figura 19e-f), observa-se um comportamento distinto para cada configuração. Para Na+K, a energia de adsorção inicia-se em cerca de  $-0,095$  eV, com oscilações moderadas até convergir para aproximadamente  $-0,090$  eV. No caso de K+K, parte de  $-0,098$  eV, aumenta em magnitude até  $-0,138$  eV e reduz gradualmente, estabilizando-se em torno de  $-0,095$  eV. Para Na+Na, inicia em  $-0,070$  eV, aumenta até  $-0,125$  eV e reduz em módulo até cerca de  $-0,095$  eV.

As temperaturas de dessorção acompanham essas tendências: para Na+K, inicia em 120 K e converge para 119 K; para K+K, parte de 125 K, sobe até 175 K e decai até 110 K; para Na+Na, começa em 90 K, eleva-se para 160 K e diminui até cerca de 120 K.

Na bicamada (Figura 19g-h), Na+K inicia com energia próxima de  $-0,090$  eV e converge para  $-0,095$  eV. O sistema K+K começa com  $-0,180$  eV, sofre variação abrupta e estabiliza em torno de  $-0,095$  eV. Para Na+Na, o valor inicial é de  $-0,055$  eV, aumenta até  $-0,120$  eV e depois reduz em módulo até cerca de  $-0,100$  eV.

Em relação às temperaturas de dessorção da bicamada, Na+K inicia em 120 K, mantendo pequenas variações; K+K começa em 230 K, cai abruptamente para cerca de 120 K e estabiliza; Na+Na parte de 60 K, sobe até 140 K e estabiliza próximo de 130 K.

### Energia de adsorção sequencial de $\text{H}_2$

Os resultados para a energia de adsorção sequencial sobre o  $\gamma$ -grafidino, definida como a energia necessária para adicionar a n-ésima molécula de  $\text{H}_2$  (Equação 2.5), estão apresentados na Figura 20.

Este estudo considera tanto monocamadas quanto bicamadas. Observa-se que o perfil energético apresenta maior irregularidade, caracterizado por flutuações extremas, com a presença de poços de energia atingindo valores de até  $-0,45$  eV e picos positivos superiores a  $+0,30$  eV. Os valores positivos de energia indicam interações energeticamente desfavoráveis para a adição de  $\text{H}_2$ , especialmente no sistema dopado com lítio ( $\gamma$ -grafidino+Li). Isso evidencia a influência do tipo de dopante na estabilidade das moléculas adsorvidas.

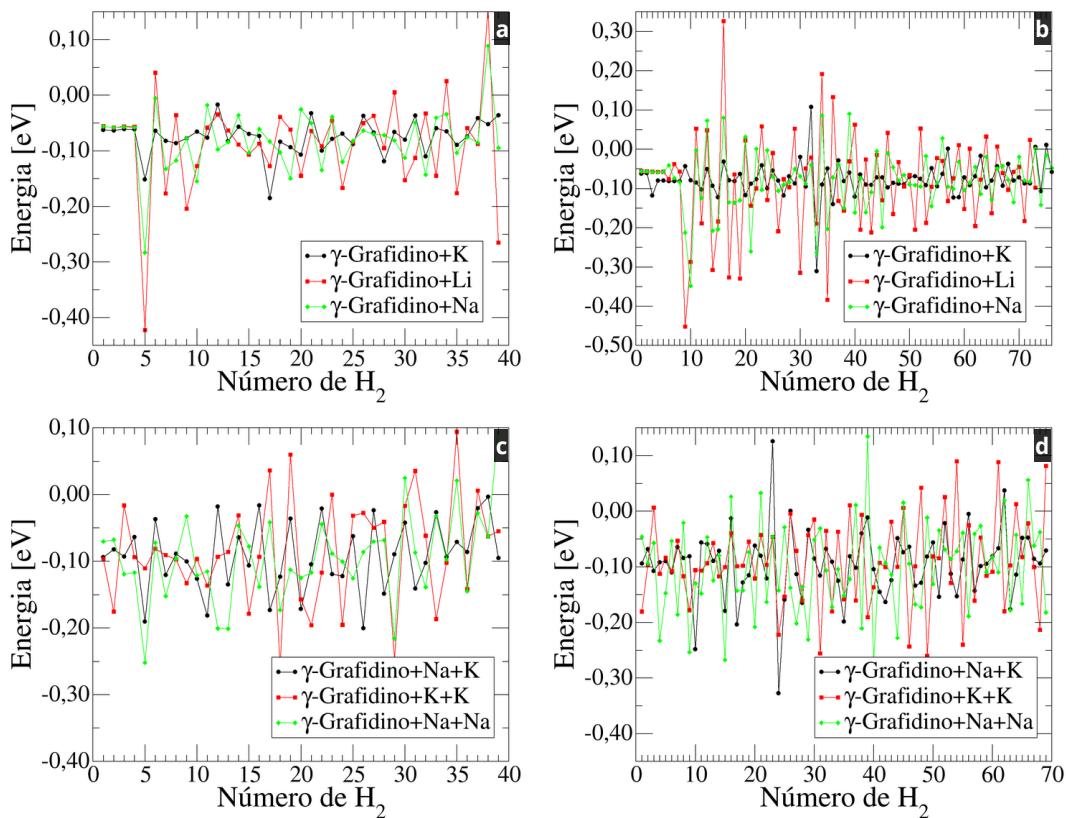


Figura 20 – Perfis de energia de adsorção consecutiva de H<sub>2</sub>, obtidos a partir das estruturas previamente otimizadas, para monocamada e bicamada de H<sub>2</sub> sobre: a-b) γ-grafidino+V1; c-d) γ-grafidino+V1+V2.

### Otimização após dinâmica em baixa temperatura

Neste método, reutiliza-se a otimização simples previamente realizada como ponto de partida, seguida de uma dinâmica molecular a 30 K. Após a dinâmica em baixa temperatura, realiza-se novamente a otimização e repete-se o cálculo da energia média de adsorção, utilizando a Equação 2.4, bem como a temperatura de dessorção, pela Equação 2.2, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 21.

Ao analisar a adsorção em monocamada de moléculas de H<sub>2</sub> sobre o γ-grafidino decorado com V1 (K, Li e Na) e na ausência de decorantes (Figura 21a-b), observa-se que, para o decorante K, a energia média de adsorção inicia-se em aproximadamente -0,090 eV e mantém-se praticamente estável em torno de -0,080 eV ao longo da sequência de moléculas adsorvidas. Para o Li, o valor inicial é de cerca de -0,177 eV, apresentando oscilações nas primeiras moléculas e diminuindo gradualmente até convergir para -0,090 eV na saturação. No caso do Na, a energia inicial é de aproximadamente -0,140 eV, aumentando progressivamente até estabilizar-se em torno de -0,095 eV. Na ausência de decorantes, o valor mantém-se próximo de -0,070 eV, reduz ate cerca de -0,0750 eV e variações mínimas. As temperaturas de dessorção para a monocamada seguem tendências compatíveis com

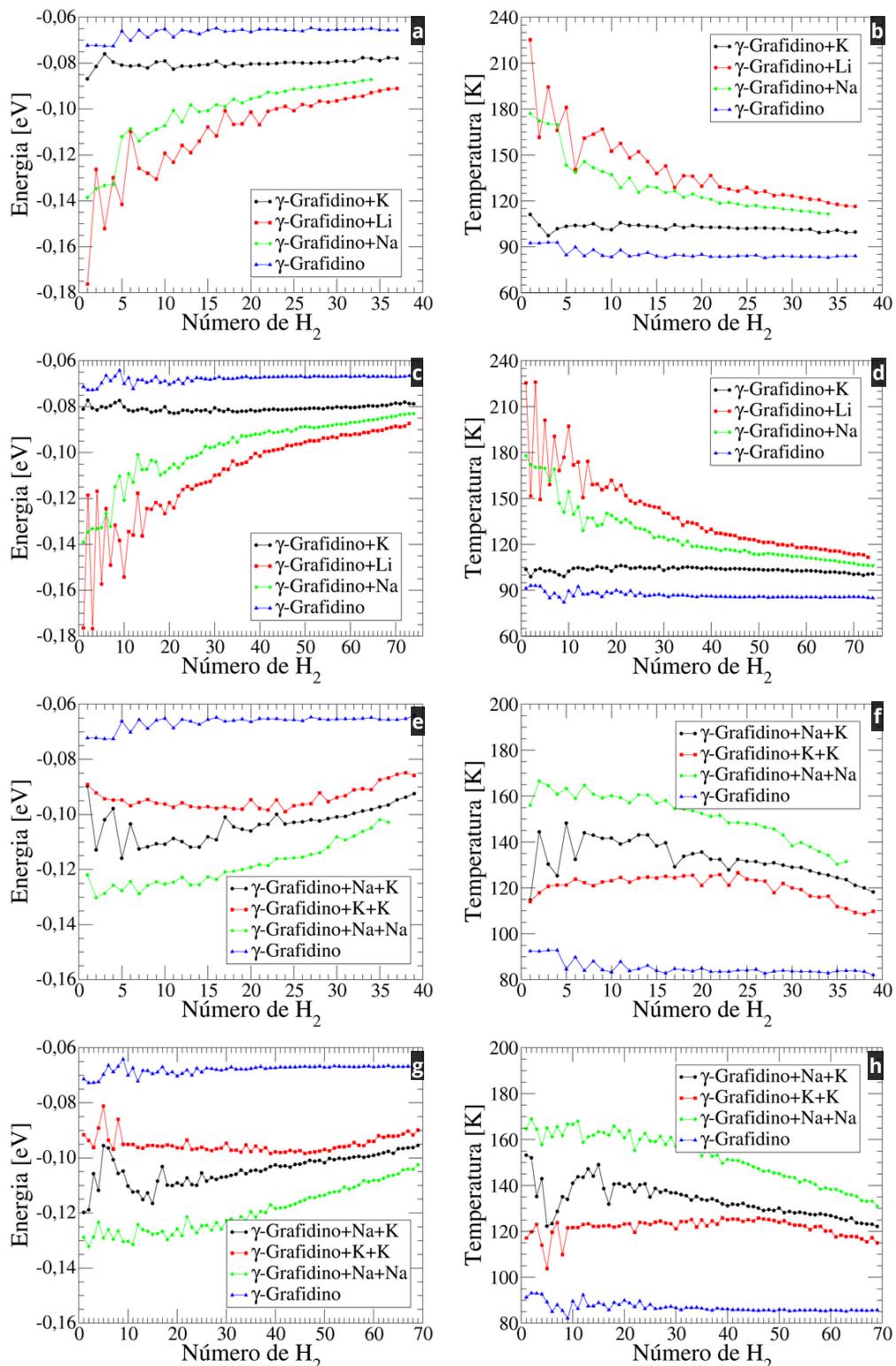


Figura 21 – Perfis da energia média de adsorção e da temperatura de dessorção, obtidos a partir das estruturas otimizadas, após a aplicação de uma dinâmica em baixa temperatura, para: a–b) monocamada de H<sub>2</sub> sobre γ-grafidino+V1; c–d) bicamada de H<sub>2</sub> sobre γ-grafidino+V1; e–f) monocamada de H<sub>2</sub> sobre γ-grafidino+V1+V2; e g–h) bicamada de H<sub>2</sub> sobre γ-grafidino+V1+V2.

Fonte: Elaboração própria.

as energias observadas. Para K, inicia-se em aproximadamente 110 K e estabiliza-se em 100 K. No caso do Li, parte de 230 K, com flutuações acentuadas nas primeiras moléculas, diminuindo gradualmente até cerca de 125 K. Para o Na, o valor inicial é de aproximadamente 180 K, reduzindo-se com pequenas oscilações até estabilizar-se em torno de 120 K. Sem decorantes, a temperatura inicial é de aproximadamente 90 K, estabilizando-se próxima de 83 K.

No caso da bicamada de H<sub>2</sub> (Figura 21c-d), para o decorante K a energia inicial é de aproximadamente -0,080 eV, mantendo-se estável nesse valor. Para o Li, inicia em cerca de -0,180 eV, com flutuações acentuadas nas primeiras moléculas, seguido de aumento gradual após a adsorção da 15<sup>a</sup> molécula, convergindo para aproximadamente -0,087 eV. No caso do Na, começa em torno de -0,140 eV e aumenta, com flutuações moderadas, até convergir próximo de -0,085 eV. Sem decorantes, a energia inicial é de aproximadamente -0,070 eV, com pequenas variações até convergir para cerca de -0,067 eV. As temperaturas de dessorção da bicamada mostram, para K, valor inicial de aproximadamente 100 K, mantendo-se estável ao longo de todo o processo. Para o Li, inicia em cerca de 225 K, com flutuações iniciais elevadas e subsequente redução até estabilizar-se em torno de 115 K. Para o Na, começa em aproximadamente 175 K, diminuindo gradualmente até cerca de 110 K, com flutuações moderadas.

É evidente que, quando a estrutura possui um número menor de moléculas de H<sub>2</sub>, a temperatura de dessorção aumenta. À medida que se aumenta a quantidade de H<sub>2</sub>, a temperatura de dessorção diminui. Este comportamento ocorre apenas quando há um decorante de Na e Li (Figura 21b-d).

Ao analisar a monocamada de H<sub>2</sub> sobre o  $\gamma$ -grafidino+V1+V2, considerando as combinações de decorantes Na+K, K+K e Na+Na (Figura 21e-f), observa-se comportamento distinto em cada caso. Para Na+K, a energia de adsorção inicia-se em cerca de -0,090 eV, diminuindo nos primeiros H<sub>2</sub> com oscilações até atingir o mínimo de -0,115 eV; após a sexta molécula de H<sub>2</sub>, aumenta gradualmente até -0,093 eV. No caso de K+K, parte de -0,090 eV, reduz-se ligeiramente até um mínimo de -0,100 eV e volta a aumentar até -0,085 eV, quase sem oscilações. Para Na+Na, inicia em -0,125 eV, atinge o mínimo de -0,130 eV e aumenta gradualmente até cerca de -0,100 eV. As temperaturas de dessorção seguem tendências específicas: para Na+K, iniciam em 115 K, atingem um máximo de 150 K e diminuem gradualmente para 120 K; para K+K, começam em 115 K, alcançam 125 K e reduzem-se até 110 K; para Na+Na, iniciam em 160 K e decrescem até cerca de 130 K.

Na bicamada (Figura 21g-h), Na+K inicia com energia próxima de -0,120 eV, aumentando até -0,095 eV, diminuindo depois até próximo do valor inicial e voltando a crescer gradualmente até -0,095 eV. O sistema K+K começa com -0,092 eV, sofre pequenas variações iniciais, estabiliza e aumenta até -0,090 eV. Para Na+Na, o valor

inicial é de  $-0,130$  eV, aumentando gradualmente até cerca de  $-0,102$  eV. As temperaturas de dessorção seguem tendências específicas: para  $\text{Na}+\text{K}$ , inicia em 150 K, atinge um mínimo de 125 K e decresce para 120 K; para  $\text{K}+\text{K}$ , começa em 118 K, alcança 125 K e reduz-se para 110 K; para  $\text{Na}+\text{Na}$ , inicia em 160 K e diminui até cerca de 130 K. Esse comportamento se mantém com o aumento do número de moléculas de  $\text{H}_2$ , de modo que a temperatura de dessorção se mantém constante ou diminui proporcionalmente ao número de moléculas de  $\text{H}_2$  adsorvidas.

### Energia de adsorção sequencial de $\text{H}_2$

A simulação de dinâmica molecular de baixa temperatura melhora a otimização calculando a energia de adsorção sequencial se hiz o resultados que estão na Figura 22.

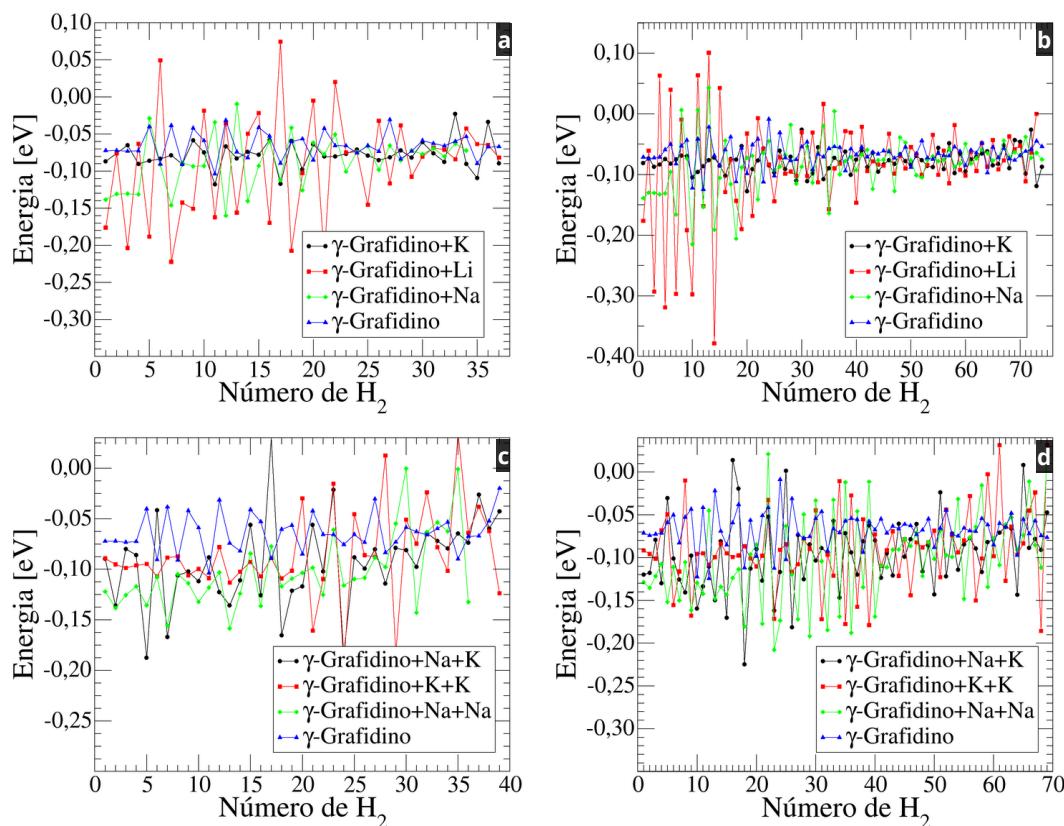


Figura 22 – Perfis de energia de adsorção consecutiva de  $\text{H}_2$ , obtidos a partir das estruturas otimizadas, após a aplicação de uma dinâmica em baixa temperatura, para monocamada e bicamada de  $\text{H}_2$  sobre: a-b)  $\gamma$ -grafidino+V1; c-d)  $\gamma$ -grafidino+V1+V2.

Este estudo considera tanto monocamadas quanto bicamadas. Observa-se que o perfil energético de adsorção consecutiva permaneceu consistentemente negativo, variando aproximadamente entre  $-0,05$  e  $-0,25$  eV, o que indica que a adsorção consecutiva de  $\text{H}_2$  é energeticamente favorável após a otimização. Observa-se que o  $\gamma$ -grafidino puro apresenta valores de energia de adsorção menos negativos, refletindo uma interação

mais fraca com as moléculas de hidrogênio. Por outro lado, a dopagem com metais alcalinos (Na, Li e K) aumenta significativamente a capacidade de adsorção, resultando em energias mais negativas. Em particular, o sistema funcionalizado com sódio e potássio ( $\gamma$ -grafidino+Na+K) apresentou, em média, as energias de adsorção mais favoráveis, indicando maior estabilidade e potencial para o armazenamento eficiente de moléculas de H<sub>2</sub>.

A redução das flutuações observadas nas curvas de temperatura e energia, quando comparadas ao método anterior, pode ser atribuída ao efeito da dinâmica molecular em baixa temperatura, que possibilita uma reorganização mais eficiente das posições das moléculas de H<sub>2</sub> durante a adsorção. Esse rearranjo estrutural tende a produzir perfis de energia e temperatura mais suaves, refletindo um processo de acomodação mais estável das moléculas na superfície.

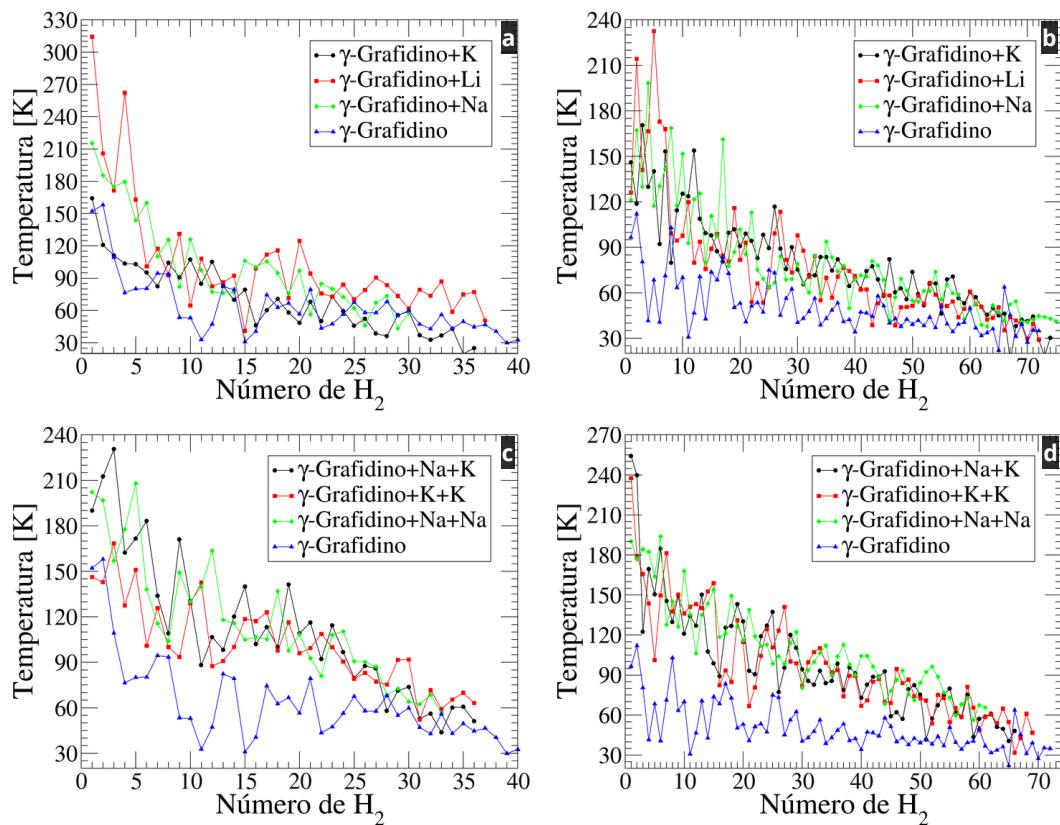


Figura 23 – Perfis de temperatura de dessorção obtidos por meio de simulações de dinâmica molecular com rampa de aquecimento para o  $\gamma$ -grafidino puro e decorado nas seguintes configurações: a) vacância V1 com monocamada de H<sub>2</sub>; b) vacância V1 com bicamada de H<sub>2</sub>; c) vacâncias V1+V2 com monocamada de H<sub>2</sub>; d) vacâncias V1+V2 com bicamada de H<sub>2</sub>.

Fonte: Elaboração própria.

## Dinâmica com rampa de aquecimento

Neste método, os resultados obtidos na otimização estrutural foram utilizados como configuração inicial para a realização da dinâmica molecular com uma rampa de aquecimento, permitindo determinar diretamente a temperatura de dessorção. Foram considerados os parâmetros descritos na Seção 3.6. Os valores obtidos para a temperatura de dessorção estão apresentados na Figura 23.

Ao analisar a temperatura de dessorção das monocamadas de moléculas de H<sub>2</sub> sobre o  $\gamma$ -grafidino decorado com V1 (K, Li e Na) e na ausência de decorantes (Figura 23a), observa-se que, para o K, o valor inicial é de aproximadamente 160 K, diminuindo com flutuações moderadas até cerca de 20 K. Para o Li, inicia em torno de 320 K, apresentando oscilações e redução gradual até aproximadamente 20 K. No caso do Na, começa em 220 K e decresce até em torno de 50 K. Na ausência de decorantes, o valor inicial é de cerca de 150 K, reduzindo gradualmente até aproximadamente 30 K.

No caso das bicamadas (Figura 23b), para o K, o valor inicial é de aproximadamente 150 K, diminuindo com oscilações moderadas até cerca de 30 K. Para o Li, inicia em torno de 135 K, apresentando oscilações de alta amplitude que atingem até 225 K nas primeiras moléculas de H<sub>2</sub>, reduzindo posteriormente até cerca de 35 K. Para o Na, o valor inicial é de 120 K, oscilando até aproximadamente 195 K nas primeiras moléculas e diminuindo as oscilações até estabilizar em torno de 45 K. Na ausência de decorantes, inicia em 100 K, com oscilações moderadas, reduzindo gradualmente até aproximadamente 30 K.

Para a monocamada com dupla decoração (Figura 23d), observa-se que, para Na+K, o valor inicial é de aproximadamente 190 K, diminuindo com oscilações moderadas até cerca de 50 K. No caso de K+K, inicia em torno de 150 K, oscilando e reduzindo até aproximadamente 65 K. Para Na+Na, o valor inicial é de 215 K, diminuindo com oscilações até cerca de 60 K.

Por fim, ao analisar a bicamada de H<sub>2</sub> sobre o  $\gamma$ -grafidino+V1+V2, considerando combinações de decorantes Na+K, K+K e Na+Na (Figura 23c), observa-se que, para Na+K, o valor inicial é de aproximadamente 255 K, reduzindo com oscilações moderadas até cerca de 50 K. Para K+K, inicia em torno de 235 K, flutuando e diminuindo até aproximadamente 45 K. No caso de Na+Na, começa em 220 K e decresce gradualmente até cerca de 50 K.

## 4.5 Comparação dos pesos gravimétricos e das temperaturas de dessorção

Nesta seção, são comparados os resultados obtidos para os  $\gamma$ -grafidinos estudados, considerando os diferentes métodos aplicados. Além disso, realiza-se a análise dos perfis de temperatura para cada estrutura, permitindo avaliar as diferenças de comportamento entre os métodos.

## Peso gravimétrico

Os resultados do peso gravimétrico podem ser organizados em monocamada e bicamada, conforme apresentado na Tabela 5. Observa-se, em todos os casos analisados, uma redução do peso gravimétrico em relação aos valores obtidos apenas na otimização estrutural, após a aplicação da dinâmica molecular em baixa temperatura.

Quando se aplica a dinâmica molecular com rampa de aquecimento, a maioria dos sistemas apresenta diminuição adicional do peso gravimétrico, tanto para monocamada quanto para bicamada, refletindo um comportamento mais realista do processo de adsorção. Nesses casos, o peso gravimétrico final tende a ser menor que nos outros métodos, impactando também os perfis de temperatura de dessorção. Esse efeito pode ser atribuído à redução da interação de van der Waals, uma vez que a dinâmica molecular evidencia a influência das moléculas de H<sub>2</sub> vizinhas, promovendo uma reorganização mais eficiente e compacta das moléculas sobre a superfície decorada.

Sistemas com decorantes mais leves ou combinados, como Li ou Na+Na, apresentam reduções mais significativas do peso gravimétrico, indicando maior reorganização das moléculas de H<sub>2</sub>. Para as bicamadas, embora os valores absolutos do peso gravimétrico sejam aproximadamente o dobro dos da monocamada, as tendências de redução após a dinâmica permanecem semelhantes, confirmando que a rampa de aquecimento favorece a acomodação mais eficiente das moléculas adsorvidas.

	Otimização simples %wt	Após dinâmica %wt	Dinâmica com rampa %wt
<b>Monocamada</b>			
γ-grafidino	8,475	7,889	8,475
γ-grafidino+K	7,544	7,185	7,004
γ-grafidino+Na	7,101	6,248	6,762
γ-grafidino+Li	8,043	7,662	6,304
γ-grafidino+Na+K	6,553	6,553	6,079
γ-grafidino+K+K	6,928	6,928	6,429
γ-grafidino+Na+Na	6,216	5,766	5,311
<b>Bicamada</b>			
γ-grafidino	14,793	14,625	14,286
γ-grafidino+K	14,184	13,406	13,406
γ-grafidino+Na	13,408	12,667	12,816
γ-grafidino+Li	14,069	14,069	13,903
γ-grafidino+Na+K	11,037	11,037	10,608
γ-grafidino+K+K	11,637	11,637	11,637
γ-grafidino+Na+Na	10,496	10,496	9,933

Tabela 5 – Peso gravimétrico das estruturas com a saturação máxima de H<sub>2</sub>.

Fonte: Elaboração propiá.

O potássio (K) apresenta desempenho superior ao sódio (Na) em relação ao peso

gravimétrico devido a características estruturais e eletrônicas. Ambos pertencem à mesma família dos metais alcalinos, possuindo comportamento químico semelhante. No entanto, o potássio, por apresentar maior raio atômico e menor energia de ionização, forma ligações mais fracas e polarizáveis com a superfície do material decorado, favorecendo uma melhor interação com o substrato.

No caso da estrutura  $\gamma$ -grafidino+V1, observa-se que o K proporciona uma distribuição mais estável e maior capacidade de adsorção de hidrogênio, resultando em melhor desempenho gravimétrico. Já nas combinações  $\gamma$ -grafidino+V1+V2, o potássio também se destaca em comparação ao sódio, indicando maior eficiência de armazenamento. Esses resultados podem ser confirmados pelos valores apresentados na Tabela 5.

Portanto, mesmo pertencendo à mesma família de metais alcalinos, o potássio se mostra o decorante mais eficiente em termos de desempenho gravimétrico, superando o Na e o Li.

### **Comparação dos perfis de temperatura.**

Para complementar a análise, é relevante comparar os perfis de temperatura obtidos pelos diferentes métodos, pois essa comparação permite avaliar como a dinâmica molecular em baixa temperatura influencia a otimização e o cálculo da temperatura, bem como o efeito da dinâmica com rampa de aquecimento sobre a temperatura de dessorção das moléculas de H<sub>2</sub>. Essa abordagem proporciona uma visão integrada do comportamento geral dos sistemas sob distintos decorantes, conforme ilustrado nas Figura 24-25.

No caso de  $\gamma$ -grafidino, observa-se que os métodos de otimização simples e de otimização dinâmica apresentam diferenças significativas nos primeiros quinze hidrogênios. A dinâmica com rampa iniciando a alta temperatura apresenta uma pequena faixa em que os três métodos coincidem; posteriormente, a temperatura tende a ser subestimada, acompanhada de uma oscilação decrescente. Esse comportamento é evidente tanto na monocamada de H<sub>2</sub> (Figura 24a) quanto na bicamada, onde os métodos de otimização simples e após dinâmica exibem comportamento similar, embora haja instabilidade na faixa de 20-35 hidrogênios. Já a dinâmica molecular com rampa de aquecimento inicia com oscilações amplas que decrescem progressivamente em magnitude e temperatura (Figura 24b).

Para  $\gamma$ -grafidino+K, os métodos de otimização simples e otimização dinâmica apresentam pequenas diferenças, enquanto a dinâmica com rampa mostra coincidência na faixa de 5-15 H<sub>2</sub> seguida de uma subestimação da temperatura e oscilação decrescente. Esse comportamento é consistente tanto na monocamada (Figura 24c) quanto na bicamada (Figura 24d).

Para a estrutura  $\gamma$ -grafidino+Na, observa-se que os três métodos apresentam

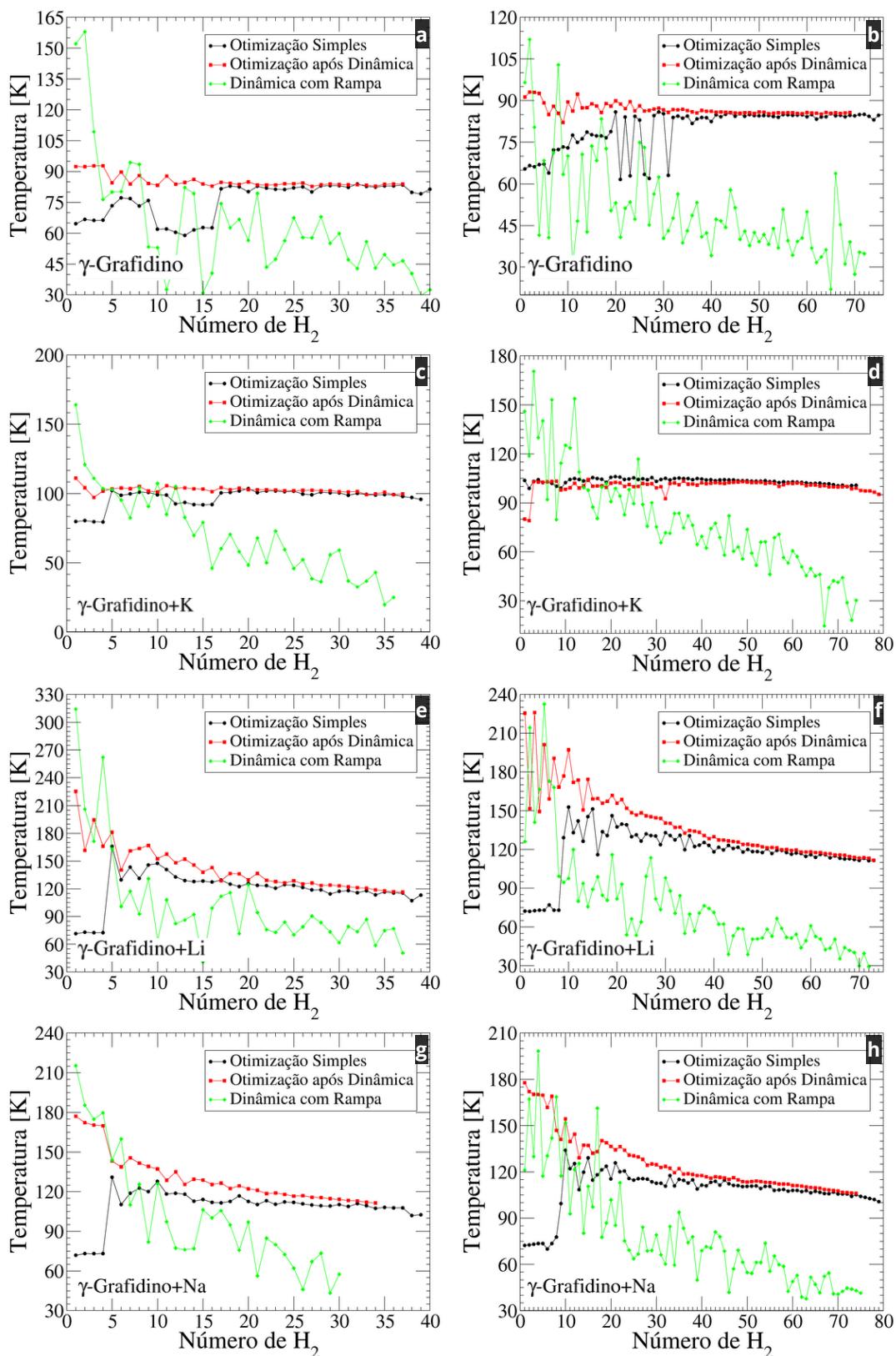


Figura 24 – Comparação entre diferentes métodos para o cálculo das temperaturas de dessorção em monocamada e bicamada para as seguintes estruturas a-b)  $\gamma$ -grafidino; c-d)  $\gamma$ -grafidino+K; e-f)  $\gamma$ -grafidino+Na; g-h)  $\gamma$ -grafidino+Li.

Fonte: Elaboração própria.

comportamento bastante similar, destacando-se apenas a dinâmica com rampa, que resulta em uma subestimação da temperatura. Esse padrão é consistente tanto na monocamada (Figura 24e) quanto na bicamada, sendo perceptível apenas uma diferença inicial no método de otimização simples (Figura 24f).

Já para o  $\gamma$ -grafidino+Li, as discrepâncias são ligeiramente mais evidentes entre os métodos de otimização simples e após dinâmica, sobretudo na faixa correspondente aos primeiros cinco H<sub>2</sub>. Nesse caso, a dinâmica com rampa também conduz a uma leve subestimação da temperatura. Tal comportamento se mantém tanto na monocamada (Figura 24g) quanto na bicamada (Figura 24h).

Para a estrutura  $\gamma$ -grafidino+Na+K, os métodos de otimização simples e após dinâmica apresentam diferenças sutis, enquanto a dinâmica com rampa de aquecimento tende a superestimar a temperatura inicial. Na faixa intermediária, observa-se concordância entre os métodos, seguida por uma subestimação da temperatura e oscilações de magnitude decrescente. Esse comportamento é consistente tanto para a monocamada (Figura 25a) quanto para a bicamada (Figura 25b).

Para  $\gamma$ -grafidino+K+K, os métodos de otimização exibem comportamento praticamente idêntico, destacando-se apenas a dinâmica com rampa, que resulta em uma subestimação sistemática da temperatura ao longo de todo o intervalo analisado. Essa tendência é observada tanto na monocamada (Figura 24c) quanto na bicamada (Figura 25d).

No caso da estrutura  $\gamma$ -grafidino+Na+Na, as discrepâncias entre os métodos são mais pronunciadas, especialmente entre a otimização simples e após dinâmica, nas regiões correspondentes à adsorção dos primeiros quatro átomos de H<sub>2</sub>. A dinâmica com rampa, por sua vez, também apresenta uma leve subestimação da temperatura. Para a bicamada, as diferenças entre os métodos de otimização se estendem até aproximadamente 15 moléculas de H<sub>2</sub>, mantendo-se, contudo, a tendência de subestimação da temperatura pelo método com rampa de aquecimento (Figura 25e-f).

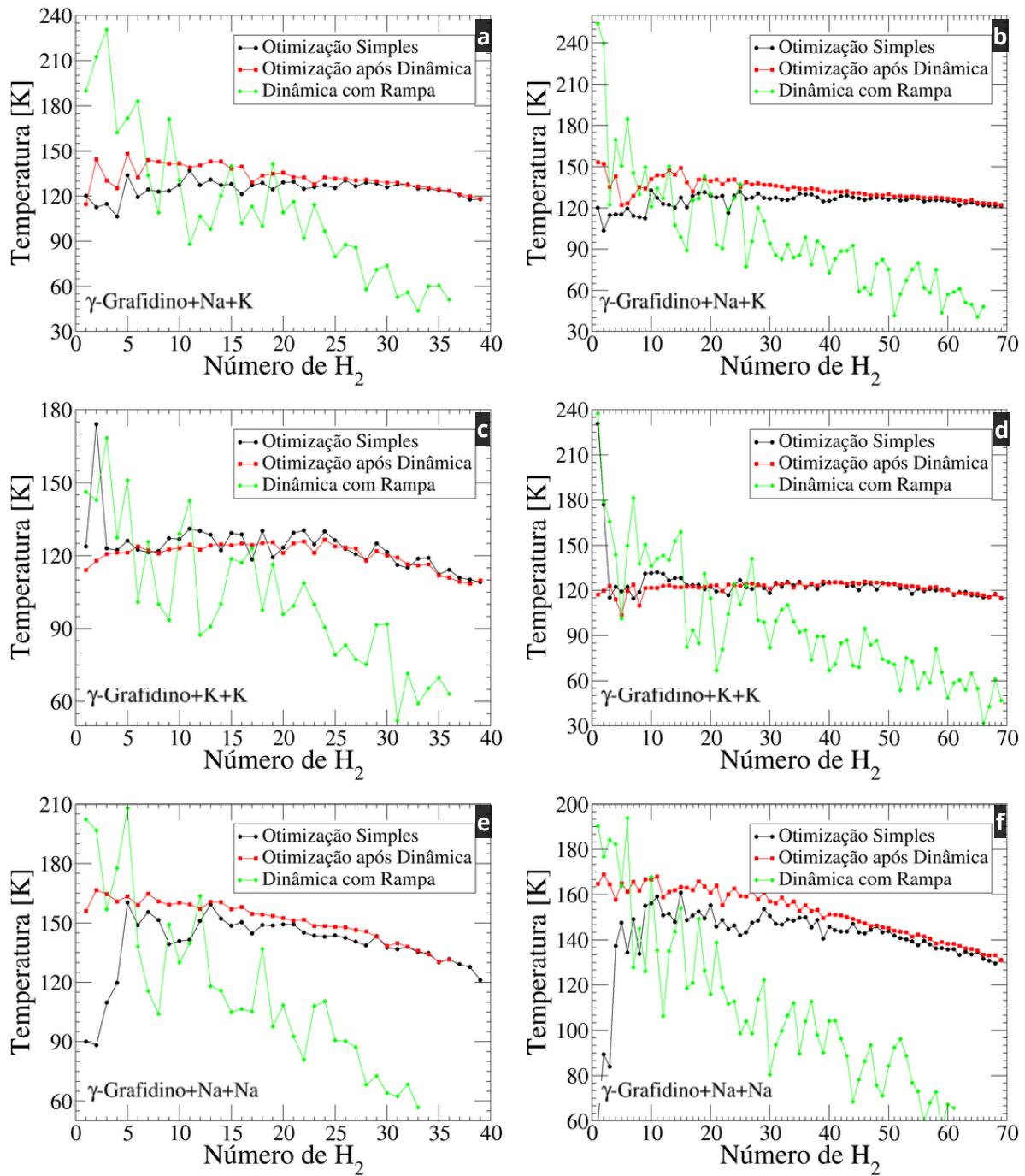


Figura 25 – Comparação entre diferentes métodos para o cálculo das temperaturas de dessorção em monocamada e bicamada para as seguintes estruturas a-b)  $\gamma$ -grafidino+Na+K; c-d)  $\gamma$ -grafidino+K+K; e-f)  $\gamma$ -grafidino+Na+Na.

Fonte: Elaboração própria.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

As estruturas baseadas nos diferentes tipos de  $\gamma$ -grafinos investigadas neste trabalho demonstraram boa estabilidade após as otimizações estruturais realizadas por meio de simulações computacionais. Dentre elas, o  $\gamma$ -grafidino destacou-se como a estrutura mais promissora para a incorporação de metais alcalinos (Li, Na, K) como átomos decorantes, mantendo sua integridade estrutural mesmo após a funcionalização.

Os valores de capacidade gravimétrica calculados para os sistemas decorados superaram a meta mínima de 5,5 wt% estabelecida pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) para aplicações práticas em tecnologias de armazenamento de hidrogênio, evidenciando o potencial dessas estruturas para uso em dispositivos de energia limpa.

Além disso, os resultados obtidos para a temperatura de dessorção indicaram um aumento significativo devido à presença dos metais alcalinos. O sistema funcionalizado com lítio (Li) apresentou um incremento médio de aproximadamente 40 K, enquanto a configuração contendo dois átomos de potássio (K+K) resultou no maior aumento observado, atingindo cerca de 60 K, o que pode favorecer a retenção de hidrogênio em condições mais elevadas de operação.

A orientação da molécula de H<sub>2</sub> não apresentou influência significativa no processo de adsorção nos diferentes sistemas baseados em grafinos analisados neste trabalho.

A aplicação de simulações de dinâmica molecular em baixas temperaturas demonstrou ser uma ferramenta eficaz para a otimização estrutural, proporcionando estabilidade adicional aos sistemas investigados.

Os valores de capacidade gravimétrica indicaram uma redução no armazenamento máximo de hidrogênio em decorrência da presença dos átomos decorantes. No entanto, observou-se um aumento nas temperaturas finais de dessorção, o que pode favorecer a utilização prática dos materiais em condições mais exigentes.

Adicionalmente, os resultados obtidos por dinâmica molecular indicaram que a equação de Van't Hoff tende a superestimar a temperatura média de dessorção. Essa discrepância implica que a capacidade de armazenamento prevista pelas simulações de dinâmica molecular é inferior à estimativa fornecida pela equação semiempírica, ressaltando a importância de abordagens dinâmicas para uma avaliação mais realista do processo de adsorção de hidrogênio.

Com base nos resultados obtidos, algumas direções podem ser sugeridas para trabalhos futuros, visando ampliar e aprofundar as análises realizadas neste estudo:

- Realizar simulações de dinâmica molecular com maior tempo total, a fim de permitir uma análise mais detalhada da estabilidade térmica e do processo de dessorção das

moléculas adsorvidas.

- Estudar a estrutura eletrônica da saturação de H<sub>2</sub> sobre o  $\gamma$ -grafidino puro e decorado, visando compreender em maior profundidade os mecanismos de adsorção e identificar possíveis estratégias de otimização.
- Investigar a adsorção de outras moléculas sobre as estruturas analisadas, avaliando os impactos na densidade eletrônica e o comportamento do material em diferentes cenários, de forma a ampliar seu potencial para aplicações tecnológicas diversas.

## REFERÊNCIAS

- 1 Gregory Clark and David Jacks. Coal and the industrial revolution, 1700–1869. *European review of economic history*, 11(1):39–72, 2007.
- 2 W Walker Hanlon. Coal smoke, city growth, and the costs of the industrial revolution. *The Economic Journal*, 130(626):462–488, 2020.
- 3 Giovanni Nicoletti, Natale Arcuri, Gerardo Nicoletti, and Roberto Bruno. A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels. *Energy Conversion and Management*, 89(1):205–213, 2015.
- 4 Caineng Zou, Qun Zhao, Guosheng Zhang, and Bo Xiong. Energy revolution: From a fossil energy era to a new energy era. *Natural Gas Industry B*, 3(1):1–11, 2016.
- 5 Roberta Quadrelli and Sierra Peterson. The energy–climate challenge: Recent trends in co2 emissions from fuel combustion. *Energy polic*, 35(11):5938–5952, 2007.
- 6 Patrick Moriarty and Damon Honnery. What is the global potential for renewable energy? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1):244–252, 2012.
- 7 Adnan Midilli, Ibrahim Dincer, and Murat Ay. Green energy strategies for sustainable development. *Energy policy*, 34(18):3623–3633, 2006.
- 8 Marc A Rosen and Seama Koohi-Fayegh. The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems. *Energy, Ecology and Environment*, 1:10–29, 2016.
- 9 Abdeen Mustafa Omer. Green energies and the environment. *Renewable and sustainable energy reviews*, 12(7):1789–1821, 2008.
- 10 Ibrahim Dincer. Renewable energy and sustainable development: a crucial review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 4(2):157–175, 2000.
- 11 N.L. Panwar, S.C. Kaushik, and Surendra Kothari. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3):1513–1524, 2011.
- 12 William Lee Jolly. Hydrogen. Encyclopedia Britannica, May 2024. Accessed 18 June 2024.
- 13 Nicola Armaroli and Vincenzo Balzani. The hydrogen issue. *ChemSusChem*, 4(1):21–36, 2011.
- 14 Andreas Züttel. Hydrogen storage methods. *Naturwissenschaften*, 91:157–172, 2004.
- 15 Muhammad Aziz. Liquid hydrogen: A review on liquefaction, storage, transportation, and safety. *Energies*, 14(18):5917, 2021.
- 16 Joakim Andersson and Stefan Grönkvist. Large-scale storage of hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, 44(23):11901–11919, 2019.

- 17 Ulrich Eberle, Michael Felderhoff, and Ferdi Schueth. Chemical and physical solutions for hydrogen storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(36):6608–6630, 2009.
- 18 I.P. Jain. Hydrogen the fuel for 21st century. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(17):7368–7378, 2009. IWBT 2008.
- 19 Saba Niaz, Taniya Manzoor, and Altaf Hussain Pandith. Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50:457–469, 2015.
- 20 K. Ohira. 3 - slush hydrogen production, storage, and transportation. In Ram B. Gupta, Angelo Basile, and T. Nejat Veziroğlu, editors, *Compendium of Hydrogen Energy*, Woodhead Publishing Series in Energy, pages 53–90. Woodhead Publishing, 2016.
- 21 K.E. Lamb and C.J. Webb. A quantitative review of slurries for hydrogen storage – slush hydrogen, and metal and chemical hydrides in carrier liquids. *Journal of Alloys and Compounds*, 906:164235, 2022.
- 22 J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, and O.M. Popoola. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(29):15072–15086, 2019.
- 23 Mark D Allendorf, Vitalie Stavila, Jonathan L Snider, Matthew Witman, Mark E Bowden, Kriston Brooks, Ba L Tran, and Tom Autrey. Challenges to developing materials for the transport and storage of hydrogen. *Nature Chemistry*, 14(11):1214–1223, 2022.
- 24 Jason Graetz. New approaches to hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 38(1):73–82, 2009.
- 25 Hazel Reardon, James M. Hanlon, Robert W. Hughes, Agata Godula-Jopek, Tapas K. Mandal, and Duncan H. Gregory. Emerging concepts in solid-state hydrogen storage: the role of nanomaterials design. *Energy Environ. Sci.*, 5:5951–5979, 2012.
- 26 Tapas K. Mandal and Duncan H. Gregory. Hydrogen storage materials: present scenarios and future directions. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.*, 105:21–54, 2009.
- 27 Gábor Papp, Jenő Csorba, Gábor Laurenczy, and Ferenc Joó. A charge/discharge device for chemical hydrogen storage and generation. *Angewandte Chemie*, 123(44):10617–10619, 2011.
- 28 Jianwei Ren, Nicholas M. Musyoka, Henrietta W. Langmi, Mkhulu Mathe, and Shijun Liao. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1):289–311, 2017.
- 29 Charles W Hamilton, R Tom Baker, Anne Staibitz, and Ian Manners. B–n compounds for chemical hydrogen storage. *Chemical Society Reviews*, 38(1):279–293, 2009.
- 30 R.F.W. Bader and R.F. Bader. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. International series of monographs on chemistry. Clarendon Press, 1990.

- 31 Roberto Rivelino de Melo Moreno and Leonardo Sena Gomes Teixeira. Entendendo estrutura molecular com a molécula de hidrogênio ionizada. *Química Nova*, 22:882–888, 1999.
- 32 Marcelo H Herbst and Antônio RM Monteiro Filho. Um outro olhar sobre as ligações hidrogênio. *Química Nova na Escola*, 41(1):10–16, 2019.
- 33 H Ehrenreich. solid state: A new exposition solid state physics. *Science*, 197(4305):753–753, 1997.
- 34 Paulo Jorge Baeta Mendes. *Complexos de hidrogénio com oxigénio (ou azoto) em metais, estudados por correlações angulares perturbadas*. Universidade de Coimbra (Portugal), 1987.
- 35 Kaneez Fatima, Amir Mahmood Soomro, Muhammad Rafique, and Mahesh Kumar. Hydrogen storage on flat land materials, opportunities, and challenges: a review study. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 69(4):663–680, 2022.
- 36 VA Tatarenko. Interaction of interstitial hydrogen atoms within hcp metals and distribution of diffuse radiation-scattering intensity in reciprocal space. *International journal of hydrogen energy*, 26(5):469–475, 2001.
- 37 Mark Sakitt, TB Day, RG Glasser, N Seeman, J Friedman, WE Humphrey, and RR Ross. Low-energy k-meson interactions in hydrogen. *Physical Review*, 139(3B):B719, 1965.
- 38 JI de Moura. The dynamics of hydrogen atoms dissolved in zr cr 2 alloy. *Physical Review*, 1992.
- 39 Paul ES Wormer and Ad van der Avoird. Intermolecular potentials, internal motions, and spectra of van der waals and hydrogen-bonded complexes. *Chemical reviews*, 100(11):4109–4144, 2000.
- 40 Stepan S Batsanov. Van der waals radii of elements. *Inorganic materials*, 37(9):871–885, 2001.
- 41 Prapti Rahayu and Witri Wahyu Lestari. Study of synthesis and characterization of metal-organic frameworks mof-5 as hydrogen storage material. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*, 12(1):14–26, 2016.
- 42 Olga A Stasyuk, Alexander A Voityuk, M Solà, and Anton J Stasyuk.  $\gamma$ -graphynes with extended polyyne chains for efficient photoinduced electron transfer in complexes with fullerenes. *Carbon*, 215:118460, 2023.
- 43 Lucas Martins Machado et al. Avanços na aplicação de câmaras de dessorção para remoção e recuperação dos gases metano e sulfeto de hidrogênio dissolvidos em efluente de reator uasd no tratamento de esgoto doméstico. , 2018.
- 44 Tian Ma, Haohao Wang, Jirui Du, Min Pu, Yanhui Tang, Zuoyin Yang, and Ming Lei. Hydrogen storage performance of a new two-dimensional b4n4 monolayer decorated with li atoms: A density functional theory study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 60:1383–1391, 2024.

- 45 Brahamananda Chakraborty, Pranoy Ray, Nandini Garg, and Srikumar Banerjee. High capacity reversible hydrogen storage in titanium doped 2d carbon allotrope  $\psi$ -graphene: Density functional theory investigations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(5):4154–4167, 2021.
- 46 Omar Faye and Jerzy A Szpunar. An efficient way to suppress the competition between adsorption of h<sub>2</sub> and desorption of n h<sub>2</sub>-nb complex from graphene sheet: A promising approach to h<sub>2</sub> storage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(50):28506–28517, 2018.
- 47 Mojdeh Golzani, Azadeh Tadjarodi, Mozhgan Golzani, Mohammad Poliki, Rouholah Zare-Dorabei, and Kheibar Dashtian.  $\gamma$ -graphyne-based coordination, composite, and hybrid materials: Synthesis, characterizations, and advanced applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 510:215838, 2024.
- 48 Saran Lamichhane, Nurapati Pantha, Bipin Khatri, Prakash Parajuli, and Narayan Prasad Adhikari. Hydrogen storage on multiple palladium-decorated graphene. *International Journal of Modern Physics B*, 35(28):2150290, 2021.
- 49 Gonzalo Contreras Guijarro. Análisis de la sensibilidad del método gravimétrico aplicado a almacenes de hidrógeno en la cuenca vasco-cantábrica. , 2023.
- 50 ZM Ao and FM Peeters. High-capacity hydrogen storage in al-adsorbed graphene. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 81(20):205406, 2010.
- 51 Elham F Mohamed. Nanotechnology: future of environmental air pollution control. *Environmental Management and Sustainable Development*, 6(2):429, 2017.
- 52 Jiaqiang Li and Yu Han. Artificial carbon allotrope  $\gamma$ -graphyne: Synthesis, properties, and applications. *Giant*, 13:100140, 2023.
- 53 Xin Gao, Huibiao Liu, Dan Wang, and Jin Zhang. Graphdiyne: synthesis, properties, and applications. *Chemical Society Reviews*, 48(3):908–936, 2019.
- 54 Massimiliano Bartolomei, Estela Carmona-Novillo, and Giacomo Giorgi. First principles investigation of hydrogen physical adsorption on graphynes' layers. *Carbon*, 95:1076–1081, 2015.
- 55 Changshui Huang, Yongjun Li, Ning Wang, Yurui Xue, Zicheng Zuo, Huibiao Liu, and Yuliang Li. Progress in research into 2d graphdiyne-based materials. *Chemical reviews*, 118(16):7744–7803, 2018.
- 56 Dong-Chun Yang, Ran Jia, Yu Wang, Chui-Peng Kong, Jian Wang, Yuchen Ma, Roberts I Eglitis, and Hong-Xing Zhang. Novel carbon nanotubes rolled from 6, 6, 12-graphyne: double dirac points in 1d material. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(27):14835–14844, 2017.
- 57 R. Varunaa and P. Ravindran. Potential hydrogen storage materials from metal decorated 2d-c2n: an ab initio study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21:25311–25322, 2019.
- 58 M Hirscher, M Becher, M Haluska, A Quintel, V Skakalova, Y-M Choi, U Dettlaff-Weglikowska, S Roth, I Stepanek, P Bernier, et al. Hydrogen storage in carbon nanostructures. *Journal of alloys and compounds*, 330:654–658, 2002.

- 59 Masoumeh Shams and Adel Reisi-Vanani. Potassium decorated  $\gamma$ -graphyne as hydrogen storage medium: Structural and electronic properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(10):4907–4918, 2019.
- 60 Marcus Elstner. The scc-dftb method and its application to biological systems. *Theoretical Chemistry Accounts*, 116:316–325, 2006.
- 61 Aldo Di Carlo, Alessandro Pecchia, Luca Latessa, Th Frauenheim, and Gotthard Seifert. Tight-binding dft for molecular electronics (gdftb). *Introducing Molecular Electronics*, pages 153–184, 2005.
- 62 Alberto Ambrosetti, Anthony M Reilly, Robert A DiStasio, and Alexandre Tkatchenko. Long-range correlation energy calculated from coupled atomic response functions. *The Journal of chemical physics*, 140(18), 2014.
- 63 Balint Aradi, Ben Hourahine, and Th Frauenheim. Dftb+, a sparse matrix-based implementation of the dftb method. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(26):5678–5684, 2007.
- 64 A You, Y Liu, X Yue, J Xiao, J Du, HZ Huang, and JG Song. Dft study of the hydrogen adsorption behavior on superalkali nli3m decorated graphyne nanosheet under ambient conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 65:515–525, 2024.
- 65 Michael Gaus, Qiang Cui, and Marcus Elstner. Dftb3: Extension of the self-consistent-charge density-functional tight-binding method (scc-dftb). *Journal of chemical theory and computation*, 7(4):931–948, 2011.
- 66 Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, and Helge Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of chemical physics*, 132(15), 2010.
- 67 Stefan Grimme, Stephan Ehrlich, and Lars Goerigk. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of computational chemistry*, 32(7):1456–1465, 2011.
- 68 Myung Joon Han, Taisuke Ozaki, and Jaejun Yu. O (n) lda+ u electronic structure calculation method based on the nonorthogonal pseudoatomic orbital basis. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 73(4):045110, 2006.
- 69 Michael Gaus, Albrecht Goez, and Marcus Elstner. Parametrization and benchmark of dftb3 for organic molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9(1):338–354, 2013.
- 70 Wen-Ge Han, Marcus Elstner, KJ Jalkanen, Thomas Frauenheim, and Sándor Suhai. Hybrid scc-dftb/molecular mechanical studies of h-bonded systems and of n-acetyl-(l-ala)<sub>n</sub> methylamide helices in water solution. *International Journal of Quantum Chemistry*, 78(6):459–479, 2000.
- 71 Yu Harabuchi, Miho Hatanaka, and Satoshi Maeda. Exploring approximate geometries of minimum energy conical intersections by tddft calculations. *Chemical Physics Letters*, 737:100007, 2019.

- 72 Boaz G Oliveira and Regiane CMU Araújo. Sapt: ligação de hidrogênio ou interação de van der waals? *Química Nova*, 35:2002–2012, 2012.
- 73 Alexandre Tkatchenko and Matthias Scheffler. Accurate molecular van der waals interactions from ground-state electron density format and free-atom reference data. *Physical review letters*, 102(7):073005, 2009.
- 74 Tulio Gnoatto Grison et al. Explorando correções de van der waals na descrição teórica de interações de h<sub>2</sub>o com materiais bidimensionais. , , 2024.
- 75 Marcus Elstner, Pavel Hobza, Thomas Frauenheim, Sándor Suhai, and Efthimios Kaxiras. Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs: A density-functional-theory based treatment. *The Journal of Chemical Physics*, 114(12):5149–5155, 2001.
- 76 Ben Hourahine, Bálint Aradi, Volker Blum, Frank Bonafe, Alex Buccheri, Christopher Camacho, Caterina Cevallos, MY Deshaye, T Dumitrică, A Dominguez, et al. Dftb+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations. *The Journal of chemical physics*, 152(12), 2020.
- 77 Reinaldo Vieira Dantas Filho. Estudo dos efeitos da oxigenação e hidroxilação sobre as propriedades estruturais e eletrônicas do nitreto de boro hexagonal. , , 2022.
- 78 Guilherme da Silva Lopes Fabris. Simulação atomística de sistema em nanoscalas. , , 2015.
- 79 B Hourahine, B Aradi, and T Frauenheim. Dftb+ and lanthanides. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 242II, page 012005. IOP Publishing, 2010.
- 80 B Hourahine, S Sanna, B Aradi, C Köhler, Th Niehaus, and Th Frauenheim. Self-interaction and strong correlation in dftb. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111:5671–5677, 2007.
- 81 Jan Rezac. Empirical self-consistent correction for the description of hydrogen bonds in dftb3. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 13(10):4804–4817, 2017.
- 82 Jan Rezac and Pavel Hobza. Advanced corrections of hydrogen bonding and dispersion for semiempirical quantum mechanical methods. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(1):141–151, 2012.
- 83 Maximilian Kubillus, Tomas Kubar, Michael Gaus, Jan Rezac, and Marcus Elstner. Parameterization of the dftb3 method for br, ca, cl, f, i, k, and na in organic and biological systems. *Journal of chemical theory and computation*, 11(1):332–342, 2015.
- 84 AG Petukhov, II Mazin, Liviu Chioncel, and AI Lichtenstein. Correlated metals and the lda+ u method. *Physical Review B*, 67(15):153106, 2003.
- 85 Thomas A Niehaus. Exact non-adiabatic coupling vectors for the time-dependent density functional based tight-binding method. *The Journal of Chemical Physics*, 158(5), 2023.
- 86 Stephen C Harvey, Robert K-Z Tan, and Thomas E Cheatham III. The flying ice cube: velocity rescaling in molecular dynamics leads to violation of energy equipartition. *Journal of computational chemistry*, 19(7):726–740, 1998.

- 87 D Heringer, Thomas A Niehaus, Marius Wanko, and TH Frauenheim. Analytical excited state forces for the time-dependent density-functional tight-binding method. *Journal of computational chemistry*, 28(16):2589–2601, 2007.
- 88 Jhefferson Luiz Schiavini. Um estudo de dinâmica molecular: análise de uma membrana de nanotubo de carbono para separação de hidrogênio, dióxido de carbono e metano. B.S. thesis, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2021.
- 89 Thomas J Barrett and Marilyn L Minus. Nosé-hoover integrators at-a-glance: Barostat integration has a demonstrable effect on uniaxial tension results of solid materials. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2025.
- 90 SH [Ubar] ICHI NOSÉ. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular physics*, 100(1):191–198, 2002.
- 91 William G Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, 31(3):1695, 1985.
- 92 Herman JC Berendsen, JPM van Postma, Wilfred F Van Gunsteren, ARHJ DiNola, and Jan R Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, 81(8):3684–3690, 1984.

## APÊNDICE A – Estruturas $\gamma$ -grafidinos decorados com metais alcalinos

Este apêndice apresenta uma compilação visual de todos os  $\gamma$ -grafidinos funcionalizados com metais alcalinos que foram estudados neste trabalho. As figuras mostram a estrutura bidimensional da supercélula  $2 \times 2$  modelada, bem como os valores dos vetores da rede, apresentados na Tabela 6.

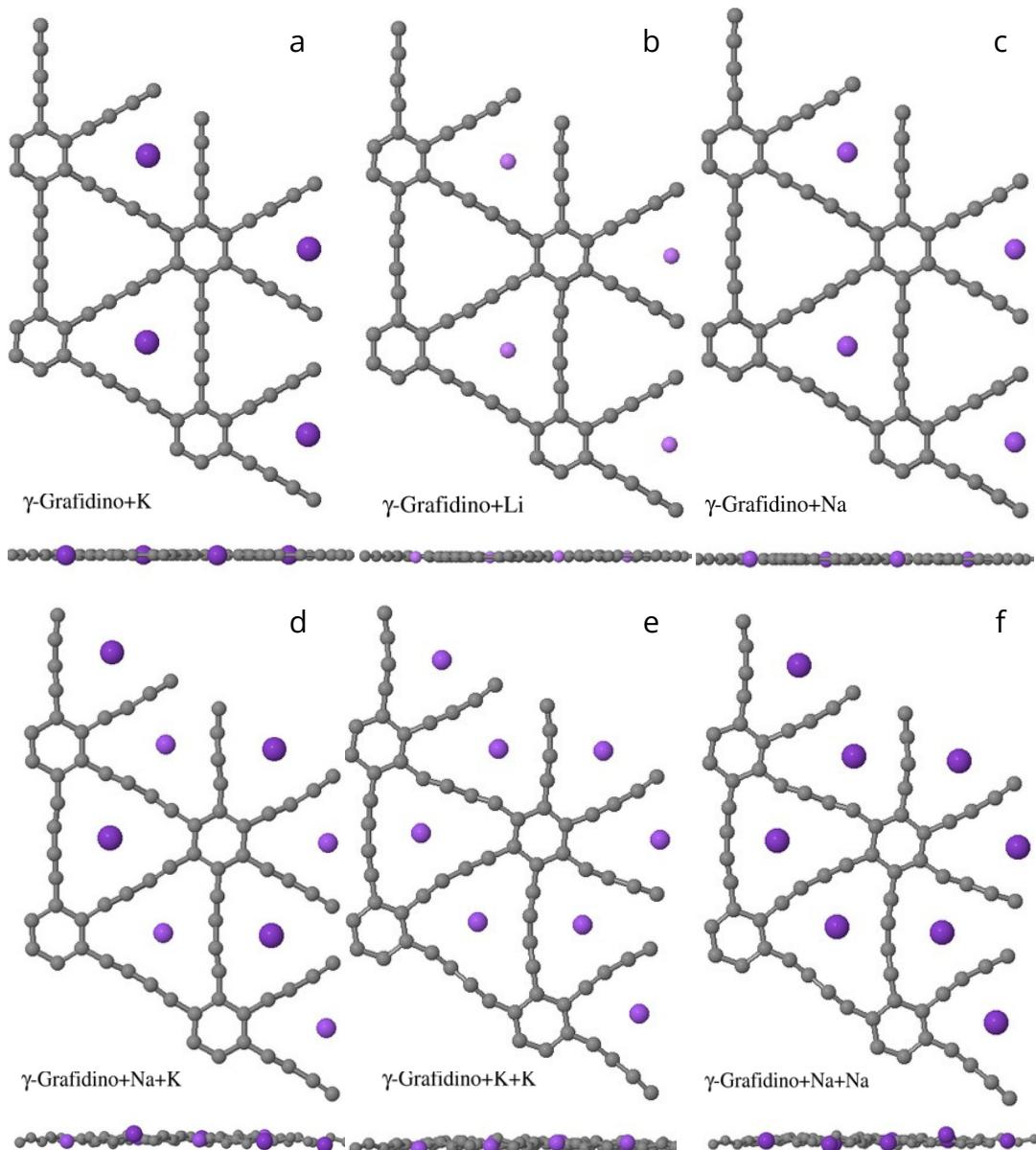


Figura 26 – Representação gráfica das estruturas dos  $\gamma$ -grafidinos funcionalizados com metais alcalinos, vistas de planta e de elevação: a)  $\gamma$ -grafidino+K; b)  $\gamma$ -grafidino+Li; c)  $\gamma$ -grafidino+Na. Estruturas com dupla funcionalização: d)  $\gamma$ -grafidino+Na+K; e)  $\gamma$ -grafidino+Na+Na; f)  $\gamma$ -grafidino+K+K.

Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 26 observa-se claramente como a funcionalização com sódio, potássio ou lítio altera a geometria local da rede, mantendo, entretanto, a estrutura bidimensional.

Quando apenas a vacância V1 está funcionalizada (Figura 26 a-b-c), as alterações na geometria local são relativamente pequenas, restringindo-se a leves deslocamentos dos átomos vizinhos e pequenas mudanças nos ângulos de ligação. As modificações mais evidentes ocorrem quando os decorantes ocupam simultaneamente as vacâncias V1 e V2 (Figura 26 d-e-f), provocando uma redistribuição mais pronunciada da densidade eletrônica local e ligeiras distorções nos vetores de rede  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$ . Esses efeitos indicam que a presença de múltiplos átomos alcalinos influencia não apenas a geometria, mas também a estabilidade local da estrutura, podendo gerar pequenas variações na planicidade da rede e afetar propriedades eletrônicas e de adsorção de moléculas de hidrogênio. De forma geral, observa-se que a funcionalização promove um equilíbrio entre alterações locais significativas e a manutenção da integridade bidimensional da estrutura, sugerindo que esses materiais podem ser funcionalizados sem comprometer a robustez da rede do  $\gamma$ -grafidino.

## APÊNDICE B – Arquivo XYZ do $\gamma$ -grafidino

Neste apêndice, apresentamos detalhes sobre os arquivos de geometria e carga das estruturas utilizadas em simulações computacionais. O formato XYZ é amplamente utilizado para representar coordenadas atômicas e possui a seguinte organização:

- A primeira linha indica o número total de átomos da estrutura.
- A segunda linha geralmente contém informações adicionais, como comentários ou o passo da otimização geométrica.
- As linhas subsequentes descrevem, para cada átomo, o símbolo químico seguido das coordenadas cartesianas ( $x, y, z$ ), em angstrons (Å).
- Uma quarta coluna opcional pode registrar propriedades adicionais, como a carga parcial de cada átomo, expressa em elétron-volts (eV).

A seguir, são apresentados exemplos de arquivos XYZ para o  $\gamma$ -grafidino, incluindo os vetores de rede utilizados nas simulações:

- Vetor de rede  $\vec{a}_1 = (0.03, 190.80, 0.00)$  Å
- Vetor de rede  $\vec{a}_2 = (165.08, -95.66, 0.00)$  Å
- Vetor de rede  $\vec{a}_3 = (0, 0, 100)$  Å

72

elemento	X	Y	Z	Carga
C	2.27823032	6.49125619	-0.00000000	3.99205735
C	2.27781983	7.71815770	0.00000000	4.06813521
C	1.04035668	1.75483017	0.00000000	3.93981472
C	1.03845235	0.33232381	0.00000000	3.93980434
C	2.26967512	-0.38019623	0.00000000	3.93985086
C	3.50250409	0.32954031	-0.00000000	3.93982201
C	3.50435393	1.75198984	-0.00000000	3.93978315
C	2.27320444	2.46442941	-0.00000000	3.93981468
C	2.27499217	3.89035182	0.00000000	4.06814206
C	2.27704550	5.11725613	0.00000000	3.99204973
C	4.73686137	-0.38453348	0.00000000	4.06814141
C	5.80087153	-0.99552923	-0.00000000	3.99204635
C	6.99043449	-1.68338824	-0.00000000	3.99203719
C	8.05146245	-2.29956092	0.00000000	4.06814932

C	4.74001033	2.46400836	-0.00000000	4.06814262
C	5.80210500	3.07842430	-0.00000000	3.99203548
C	6.99282280	3.76447487	-0.00000000	3.99202232
C	8.05684943	4.37555943	0.00000000	4.06815340
C	2.28787334	16.01545944	0.00000000	3.99204310
C	2.28740141	17.24239785	-0.00000000	4.06814999
C	1.05002141	11.27898864	0.00000000	3.93981192
C	1.04803072	9.85652601	-0.00000000	3.93980063
C	2.27924967	9.14405692	-0.00000000	3.93985247
C	3.51215305	9.85362778	-0.00000000	3.93981473
C	3.51401594	11.27606414	-0.00000000	3.93977982
C	2.28288203	11.98854687	-0.00000000	3.93982264
C	2.28466230	13.41447799	0.00000000	4.06813530
C	2.28670826	14.64140284	0.00000000	3.99205936
C	4.74648010	9.13948049	0.00000000	4.06814711
C	5.81049987	8.52849645	-0.00000000	3.99203736
C	7.00006012	7.84064669	-0.00000000	3.99204383
C	8.06110925	7.22452437	-0.00000000	4.06814093
C	4.74968109	11.98804728	0.00000000	4.06814723
C	5.81178739	12.60243152	0.00000000	3.99203150
C	7.00247436	13.28851188	0.00000000	3.99203108
C	8.06641207	13.89975079	-0.00000000	4.06814434
C	10.52319789	1.72170281	0.00000000	3.99205715
C	10.52277263	2.94860582	-0.00000000	4.06813680
C	9.28521444	-3.01472283	-0.00000000	3.93981496
C	9.28331970	-4.43723980	0.00000000	3.93980635
C	10.51456655	-5.14974627	0.00000000	3.93985322
C	11.74739893	-4.44001059	-0.00000000	3.93982066
C	11.74923698	-3.01756950	-0.00000000	3.93978272
C	10.51808093	-2.30513644	-0.00000000	3.93981741
C	10.51992897	-0.87920894	0.00000000	4.06814318
C	10.52201160	0.34769745	-0.00000000	3.99204988
C	12.98176890	-5.15406386	-0.00000000	4.06814355
C	14.04578466	-5.76503801	0.00000000	3.99204263
C	15.23533044	-6.45290353	0.00000000	3.99204169
C	16.29632407	-7.06913128	-0.00000000	4.06814406
C	12.98490211	-2.30556557	-0.00000000	4.06814408
C	14.04700113	-1.69116871	0.00000000	3.99203255
C	15.23770810	-1.00511943	-0.00000000	3.99202635

C	16.30172083	-0.39399957	0.00000000	4.06814942
C	10.53284101	11.24590655	0.00000000	3.99204292
C	10.53235422	12.47284622	-0.00000000	4.06815154
C	9.29487918	6.50943537	0.00000000	3.93981219
C	9.29289766	5.08696203	0.00000000	3.93980263
C	10.52414081	4.37450647	0.00000000	3.93985479
C	11.75704748	5.08407666	-0.00000000	3.93981340
C	11.75889866	6.50650456	0.00000000	3.93977941
C	10.52775832	7.21898091	0.00000000	3.93982536
C	10.52959894	8.64491738	-0.00000000	4.06813645
C	10.53167526	9.87184424	0.00000000	3.99205951
C	12.99138740	4.36995018	-0.00000000	4.06814924
C	14.05541281	3.75898779	0.00000000	3.99203364
C	15.24495620	3.07113220	-0.00000000	3.99204831
C	16.30597005	2.45495291	-0.00000000	4.06813570
C	12.99457287	7.21847256	0.00000000	4.06814868
C	14.05668330	7.83283783	0.00000000	3.99202856
C	15.24735933	8.51891696	-0.00000000	3.99203512
C	16.31128270	9.13019217	0.00000000	4.06814037

O exemplo ilustra a estrutura  $\gamma$ -grafidino, mostrando a disposição dos átomos no espaço e os parâmetros da rede que foram adotados após a finalização do processo de otimização.

## APÊNDICE C – Variações dos vetores de rede do $\gamma$ -grafidino decorado com metais alcalinos

Estructura	$\vec{a}_1(\text{\AA})$			$\vec{a}_2(\text{\AA})$			$\vec{a}_3(\text{\AA})$		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
$\gamma$ -grafidino	0.03	190.80	0.00	165.08	-95.66	0.00	0	0	100
$\gamma$ -grafidino-Na	0.34	190.80	0.00	165.08	-95.66	0.00	0	0	100
$\gamma$ -grafidino-Li	0.03	190.77	-0.02	165.06	-95.63	-0.02	0	0	100
$\gamma$ -grafidino-K	-0.03	190.75	0.00	165.27	-95.35	0.00	0	0	100
$\gamma$ -grafidino-Na+K	-0.01	18.98	-0.06	16.44	-9.48	-0.18	0	0	100
$\gamma$ -grafidino-Na+Na	-0.15	188.24	0.04	163.79	-92.85	0.04	0	0	100
$\gamma$ -grafidino-K+K	1.15	190.06	0.08	163.82	-95.93	-0.08	0	0	100

Tabela 6 – Vectores de rede de diferentes  $\gamma$ -grafinos funcionalizados com metais alcalinos.

Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 6 apresenta os vectores de rede  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  e  $\vec{a}_3$  de diferentes estruturas de  $\gamma$ -grafidino funcionalizadas com metais alcalinos e suas combinações.

- **$\gamma$ -grafidino:** A supercélula não funcionalizada vai a definir a geometria inicial.
- **Funcionalização com um metal (Na, Li, K):** Observam-se pequenas alterações locais principalmente em  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . No Na, há leve aumento em X de  $\vec{a}_1$ ; no Li, as mudanças são quase desprezíveis; no K, há um pequeno deslocamento negativo em X de  $\vec{a}_1$  e variações menores em  $\vec{a}_2$ .
- **Combinações de metais (Na+K, Na+Na, K+K):** As modificações são mais pronunciadas, especialmente em  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . Na+K apresenta deslocamentos significativos em X e Y; Na+Na causa expansão em X e Y devido a dois átomos de Na; K+K gera aumento localizado mais acentuado em  $\vec{a}_1$ .
- **Tendências gerais:** As maiores variações ocorrem em  $\vec{a}_1$  (X) e  $\vec{a}_2$  (X/Y), enquanto  $\vec{a}_3$  permanece praticamente constante, indicando que a altura da supercélula não é afetada. A magnitude das mudanças depende do tamanho e da combinação dos átomos: átomos maiores (K) provocam maiores distorções, enquanto átomos menores (Li) causam alterações mínimas.

Em resumo, a funcionalização com metais alcalinos induz variações locais na geometria da camada bidimensional, principalmente nos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , mantendo  $\vec{a}_3$  praticamente inalterado.

## APÊNDICE D – Critério de dessorção da molécula H<sub>2</sub> da superfície na dinâmica molecular

Dentro da dinâmica molecular, foi utilizado um critério objetivo para determinar o momento em que a molécula de H<sub>2</sub> deixa de interagir significativamente com a superfície do  $\gamma$ -grafidino funcionalizado com sódio (Figura 27). Especificamente, utilizou-se um programa que interrompe automaticamente a simulação quando a molécula de H<sub>2</sub> ultrapassa a distância de 15 Å em relação à superfície.

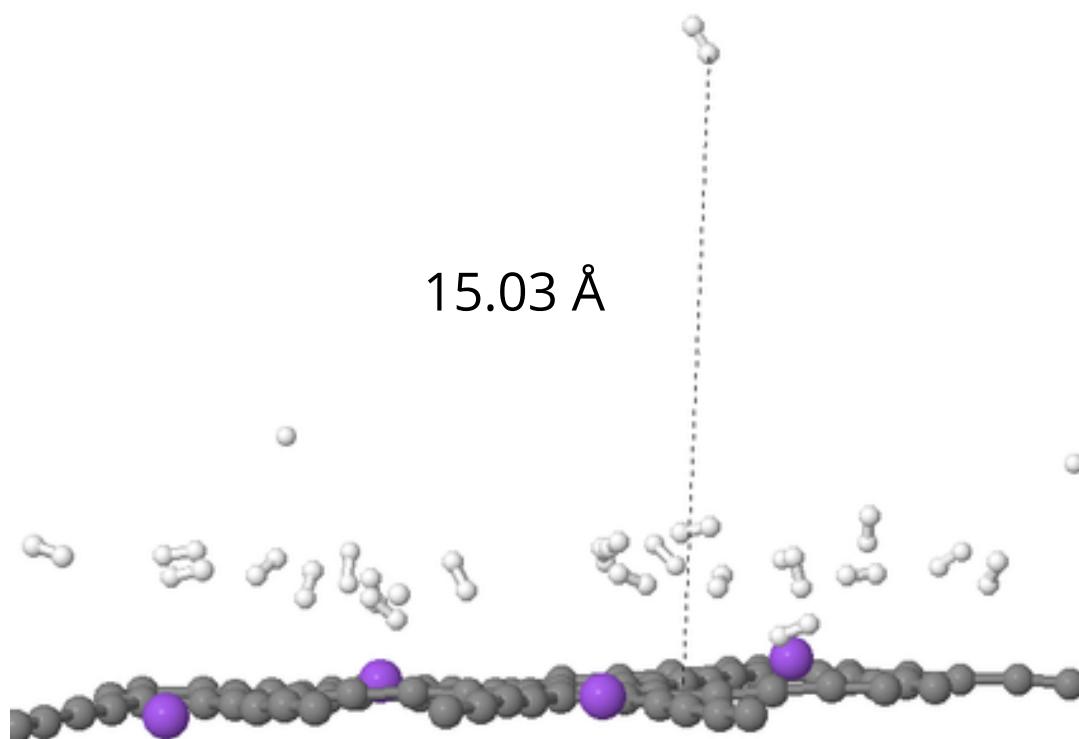


Figura 27 – Representação gráfica da estrutura  $\gamma$ -grafidino+K chegou a temperatura crítica onde a molécula de H<sub>2</sub> entra na dessorção.

Fonte: Elaboração própria.

Posteriormente, realiza-se uma análise mais detalhada das interações, levando em consideração as forças de Van der Waals e determinando a distância máxima na qual a molécula de H<sub>2</sub> ainda mantém interações relevantes com o grafidino. Este procedimento permite quantificar de forma objetiva o alcance da interação adsorção-fóssil e fornece informações precisas sobre a energia e geometria associadas à adsorção do hidrogênio na superfície.