

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

Lorran Tesch da Silva

**Investigação do Armazenamento de Hidrogênio em Materiais Bidimensionais
Via Teoria do Funcional da Densidade.**

Juiz de Fora

2026

Lorran Tesch da Silva

**Investigação do Armazenamento de Hidrogênio em Materiais Bidimensionais
Via Teoria do Funcional da Densidade.**

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

2026

Ficha catalográfica elaborada através do Modelo Latex do CDC da UFJF
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Tesch da Silva, Lorrان.

Investigação do Armazenamento de Hidrogênio em Materiais Bidimensionais Via Teoria do Funcional da Densidade. / Lorrان Tesch da Silva.
– 2026.

95 f. : il.

Orientador: Fernando Sato

Dissertação – Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas - Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física, 2026.

1. Materiais Bidimensionais. 2. Armazenamento de Hidrogênio. 3. Teoria do Funcional da Densidade. I. Sato, Fernando, orient. II. Título.

Lorran Tesch da Silva

**Investigação do Armazenamento de Hidrogênio em Materiais Bidimensionais
Via Teoria do Funcional da Densidade.**

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.

Aprovada em 09 de março de 2026

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Sato - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. David Lima Azevedo
Universidade de Brasília

Prof. Dr. Valdemir Eneias Ludwig
Universidade Federal de Juiz de Fora

Lorran Tesch da Silva

Investigação do Armazenamento de Hidrogênio em Materiais Bidimensionais Via Teoria do Funcional da Densidade

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 09 de março de 2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Sato - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

Prof. Dr. David Lima Azevedo

Universidade de Brasília (UNB)

Prof. Dr. Valdemir Eneias Ludwig

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

Juiz de Fora, 09/03/2026.



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Sato, Servidor(a)**, em 09/03/2026, às 14:25, 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 **Valdemir Eneias Ludwig, Professor(a)**, em 09/03/2026, às 15:02, 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 **David Lima Azevedo, Usuário Externo**, em 09/03/2026, às 19:52, 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) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **2896877** e o código CRC **8A05D92C**.

Dedico este trabalho aos meus pais, Sandra e Eduardo e a minha irmã Aylla, que me apoiaram de forma incondicional ao longo dessa etapa.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Sandra e Eduardo, que sempre me guiaram pelo caminho certo, confiaram em mim e nas minhas escolhas ao longo da vida, sempre me apoiando imensamente em todas elas, além de me apoiar em todos os momentos de dificuldade e incerteza, me possibilitando chegar a esse momento. Agradeço a minha irmã, Aylla, por todo o apoio incondicional e confiança em mim.

Gostaria de agradecer também a todos meus amigos de faculdade que estiveram presentes ao longo de todo esse período de formação. Em especial, agradeço ao meu amigo e companheiro de pesquisa Arthur, pelas inúmeras conversas sobre esses e outros trabalhos, além das diversas nuances e dificuldades da vida.

Agradeço ao Prof. Dr. Fernando Sato pela orientação ao longo de toda minha trajetória acadêmica, sendo peça fundamental para minha formação como pesquisador. Agradeço às incontáveis horas de conversa dedicadas aos meus projetos e também aos problemas que surgem no dia a dia e na vida como um todo. Agradeço também a liberdade e confiança nas minhas escolhas para o tema de pesquisa, além de toda a dedicação e ajuda com os códigos e ajustes finos necessários para a realização deste trabalho.

Também agradeço à Profa. Dra. Ana Claudia Monteiro Carvalho pelas incontáveis conversas e ideias para trabalhos futuros, além da colaboração nos estudos apresentados neste trabalho, e em diversos outros em desenvolvimento ao longo desse período. Também, agradeço aos professores e professoras do departamento de física como um todo pelas incontáveis aulas e ensinamentos ao longo da minha formação.

Por fim, agradeço à Universidade Federal de Juiz de Fora, ao Departamento de Física, ao programa de Pós-Graduação em Física e, em especial, ao Laboratório de Simulação Computacional por toda infraestrutura para a realização da minha pesquisa. Agradeço também à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida para a realização do mestrado e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento referente a infraestrutura que tornou possível o desenvolvimento deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Com o aumento crescente da demanda energética e poluição causada por combustíveis fósseis, surge a necessidade de buscar por fontes de energia limpa eficientes. Dentre as diversas possibilidades, o hidrogênio emerge como candidato favorável devido a sua alta densidade energética e ao fato de não gerar emissão de poluentes durante seu uso. Entretanto, seu armazenamento permanece como um fator limitante devido à necessidade de altas pressões ou temperaturas extremamente baixas. Dentre as alternativas o armazenamento em estado sólido, em especial via adsorção em materiais bidimensionais se mostra promissor, removendo a necessidade do uso de altas pressões e temperaturas extremamente baixas. Portanto, este trabalho explora através de simulações empregando a teoria do funcional da densidade o uso de dois materiais bidimensionais para o armazenamento de hidrogênio, o NetY-B₄N₆, proposto e teoricamente caracterizado neste trabalho, e o *Dodecanophene*, reportado recentemente na literatura. Em relação ao NetY-B₄N₆, os resultados indicam sua estabilidade mecânica e dinâmica, junto a um comportamento metálico. Em relação ao armazenamento de hidrogênio, o material consegue adsorver de forma estável 32 moléculas de H₂ com energia de adsorção média de $-0,180 \text{ eV/H}_2$, levando a um armazenamento gravimétrico de $11,26 \text{ wt}\%$. A interação das moléculas com a monocamada se dá por forças de van der Waals. A temperatura de dessorção pode atingir valores próximos a da temperatura ambiente com o uso de baixas pressões. Já o *Dodecanophene* foi explorado tanto em sua forma prístina quanto às decoradas com átomos de Na e K. Os resultados mostram que a decoração é estável mecanicamente e dinamicamente, sem tendência à aglomeração dos átomos decorantes. Quanto ao armazenamento, as monocamadas prístina e as decoradas com Na e K foram capazes de adsorver de forma estável 28, 16 e 20 moléculas de H₂, com energias de adsorção média de $-0,200 \text{ eV/H}_2$, $-0,233 \text{ eV/H}_2$ e $-0,260 \text{ eV/H}_2$, levando a armazenamentos gravimétricos de $10,59 \text{ wt}\%$, $6,34 \text{ wt}\%$ e $6,93 \text{ wt}\%$, respectivamente. A análise termodinâmica indica que é possível o armazenamento reversível. Os resultados para as quatro estruturas exploradas estão alinhados com os critérios de armazenamento estabelecidos pelo departamento de energia estadunidense (DOE). Portanto, os materiais bidimensionais explorados neste trabalho são opções promissoras para aplicações futuras ao armazenamento de hidrogênio.

Palavras-chave: armazenamento de hidrogênio; materiais bidimensionais; DFT.

ABSTRACT

With the increasing growth of energy demand and the pollution caused by fossil fuels, the need to search for efficient clean energy sources arises. Among the various possibilities, hydrogen emerges as a favorable candidate due to its high energy density and the fact that it does not generate pollutant emissions during its use. However, its storage remains a limiting factor due to the requirement of high pressures or extremely low temperatures. Among the alternatives, solid-state storage, especially through adsorption on two-dimensional materials, appears promising, eliminating the need for high pressures and extreme temperatures. Therefore, this work explores, through simulations employing density functional theory, the use of two two-dimensional materials for hydrogen storage: the NetY-B₄N₆, proposed and theoretically characterized in this work, and Dodecanophene, recently reported in the literature. Regarding NetY-B₄N₆, our results indicate its mechanical and dynamical stability, along with a metallic behavior. Concerning hydrogen storage, it is able to stably adsorb 32 H₂ molecules with an average adsorption energy of -0.180 eV/H₂, leading to a gravimetric storage capacity of 11.26 wt%. The interaction between the molecules and the monolayer occurs through van der Waals forces. The desorption temperature can reach values close to room temperature under low-pressure conditions. Dodecanophene was investigated in both its pristine form and in forms decorated with Na and K atoms. The results show that the decoration is mechanically and dynamically stable, with no tendency for clustering of the decorating atoms. In terms of storage, the pristine monolayer and the Na- and K-decorated structures were able to stably adsorb 28, 16, and 20 H₂ molecules, with average adsorption energies of -0.200 eV/H₂, -0.233 eV/H₂, and -0.260 eV/H₂, leading to gravimetric storage capacities of 10.59 wt%, 6.34 wt%, and 6.93 wt%, respectively. Thermodynamic analysis indicates that reversible storage is possible. The results for the four investigated structures are in agreement with the hydrogen storage criteria established by the U.S. Department of Energy (DOE). Therefore, the two-dimensional materials studied in this work are promising candidates for future hydrogen storage applications.

Keywords: hydrogen storage; two-dimensional materials; DFT.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	CONCEITOS DE FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO	15
2.2	O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS	17
2.3	DINÂMICA MOLECULAR	19
2.4	COMBINAÇÃO LINEAR DE ORBITAIS ATÔMICOS - LCAO	21
2.5	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	22
2.5.1	OS TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN	22
2.5.2	AS EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM	23
2.5.3	FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO	24
2.6	O MÉTODO SIESTA	27
2.7	GRANDEZAS ESTUDADAS	29
2.7.1	ENERGIA DE COESÃO	29
2.7.2	CONSTANTES ELÁSTICAS	29
2.7.3	MÓDULO DE YOUNG	30
2.7.4	COEFICIENTE DE POISSON	30
2.7.5	RELAÇÕES DE DISPERSÃO	31
2.7.6	DENSIDADE DE ESTADOS ELETRÔNICOS	33
2.7.7	ENERGIA DE LIGAÇÃO	33
2.7.8	ENERGIAS DE ADSORÇÃO	34
2.7.9	TEMPERATURA DE DESSORÇÃO	34
2.7.10	DENSIDADE DE ARMAZENAMENTO GRAVIMÉTRICO	35
2.7.11	NÚMERO DE OCUPAÇÃO	35
3	METODOLOGIA	37
3.1	PARÂMETROS DE CÁLCULO	37
3.2	BENCHMARKING DO PROGRAMA SIESTA	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1	UM NOVO MATERIAL 2D: NetY-B ₄ N ₆	42
4.1.1	PONTOS-K E MESH CUTOFF	42
4.1.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	43
4.1.3	ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO	49
4.1.4	PROCESSO DE DESSORÇÃO	52
4.1.5	CONCLUSÃO	56
4.2	<i>DODECANOPHENE</i> PRÍSTINO E DECORADO COM Na e K	57
4.2.1	PONTOS-K E MESH CUTOFF	57
4.2.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	57
4.2.3	ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO	63

4.2.4	PROCESSO DE DESSORÇÃO	72
4.2.5	CONCLUSÃO	73
4.3	COMPARAÇÕES ENTRE OS MATERIAIS	76
5	CONCLUSÕES GERAIS	78
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	79
	REFERÊNCIAS	80
	APÊNDICE A – NetY-B₄N₆: ANÁLISE DE CARGAS	88

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos a demanda energética apresenta um aumento constante, resultante de avanços tecnológicos como, por exemplo, o crescente mercado das inteligências artificiais [1, 2]. Porém, grande parte da energia produzida é proveniente de fontes não renováveis, como combustíveis fósseis, resultando na emissão de gases poluentes e de efeito estufa, como mostra a figura 1.

Com o objetivo de reduzir os danos ambientais resultantes do uso crescente de combustíveis fósseis, a busca por fontes de energia limpa como, por exemplo, solar e eólica tem mostrado aumentos consideráveis. Porém, mesmo eliminando a emissão de gases poluentes, painéis solares ainda apresentam limitações como, por exemplo, o uso de metais pesados em sua produção [3]. Já as turbinas eólicas geram consequências sociais a comunidades próximas devido a poluição sonora [4].

Considerando as limitações associadas às principais fontes renováveis empregadas atualmente, bem como a elevada contribuição do setor de transporte para as emissões globais de gases de efeito estufa (figura 1b), torna-se necessária a busca por fontes de energia limpa eficientes e de ampla aplicabilidade. Assim, cresce o interesse por fontes limpas e versáteis, capazes de atender também ao setor de transporte, entre os quais o hidrogênio se destaca como uma promissora solução [5].

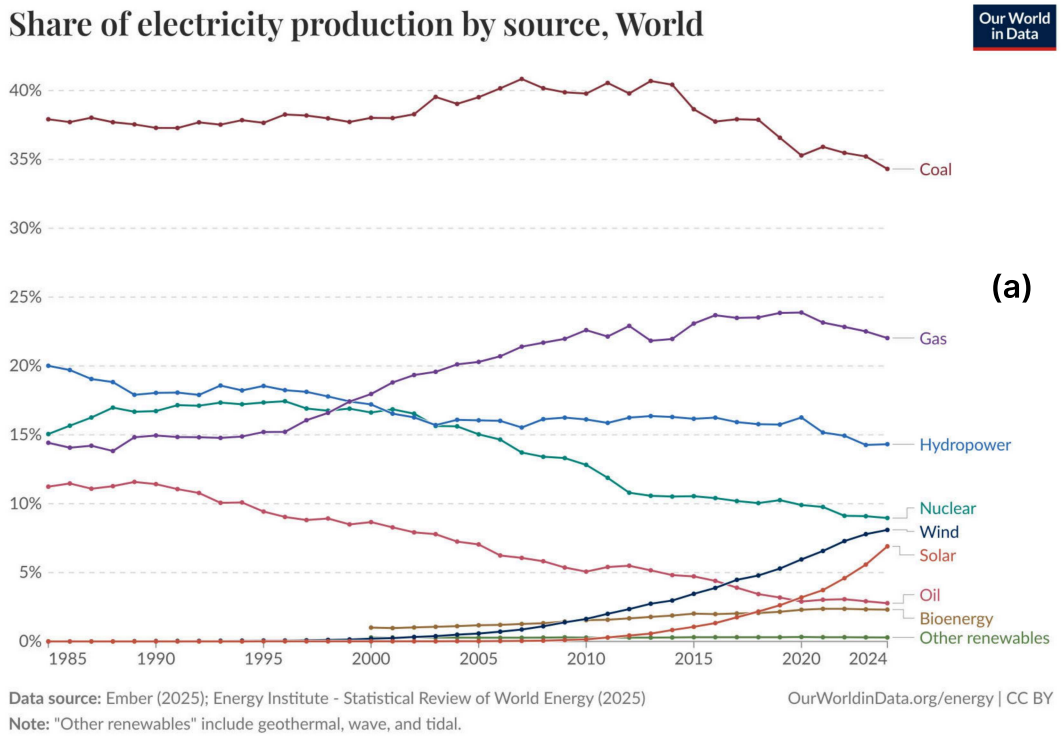
HIDROGÊNIO COMO FONTE DE ENERGIA

O hidrogênio é o elemento mais abundante na natureza, estando presente em uma ampla variedade de sólidos e moléculas, além de sua forma gasosa. Seu uso como combustível se dá por meio das células de combustível de hidrogênio (CCH), que são uma classe de células eletroquímicas que convertem energia química das moléculas de hidrogênio em eletricidade. As CCHs produzem a corrente por meio de reações de redução, logo sendo necessária a presença de um composto oxidante, sendo comum o uso do gás oxigênio. Diferentemente das baterias comumente utilizadas, as CCHs necessitam de abastecimento contínuo tanto de hidrogênio quanto oxigênio para manter a produção de corrente [8].

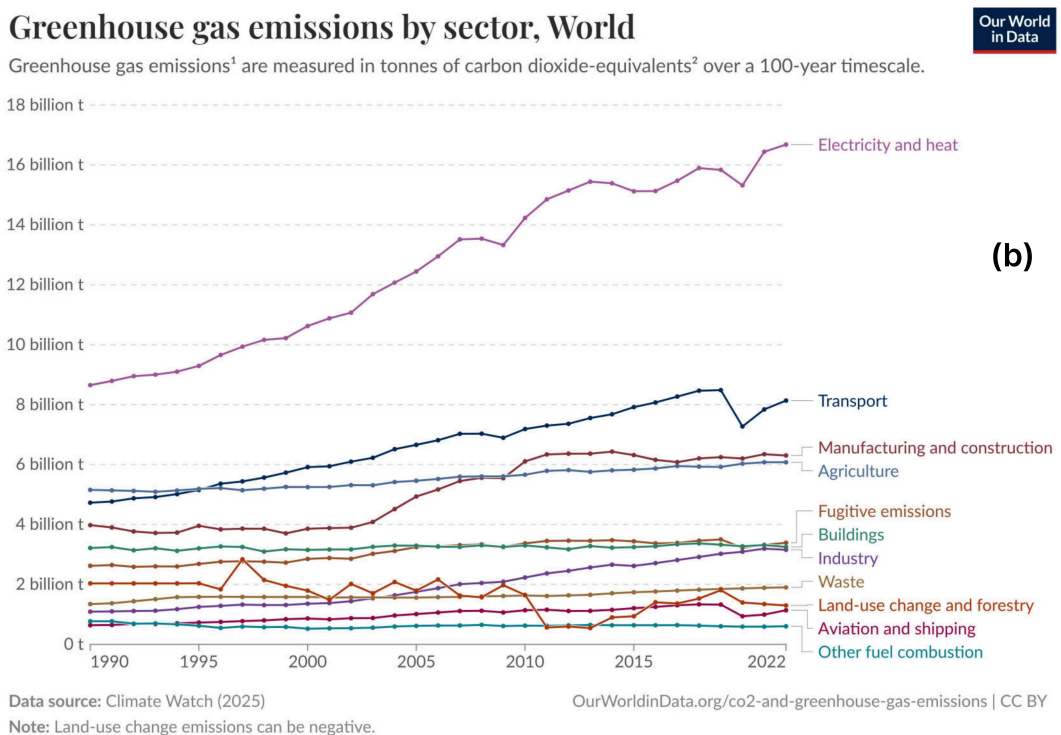
De forma geral, uma CCH é composta por anodo, catodo e eletrólito. Inicialmente, gás de hidrogênio flui para o ânodo, onde é separado em prótons (H^+) e elétrons (e^-) com o auxílio de um catalisador. Os prótons fluem para o cátodo através do eletrólito e os elétrons saem do ânodo passando por um circuito, fornecendo energia para o mesmo e chegando ao cátodo posteriormente. No cátodo, há a entrada de ar, que por sua vez contém gás oxigênio que reage com os prótons e elétrons, levando a seguinte reação



A figura 2 apresenta uma representação esquemática de uma CCH e o seu funcio-



(a)



(b)

Figura 1 – (a) Participação na produção de energia por fonte e (b) Emissão de gases de efeito estufa por setor.

Fonte: Imagem adaptada de [6, 7].

namento descrito.

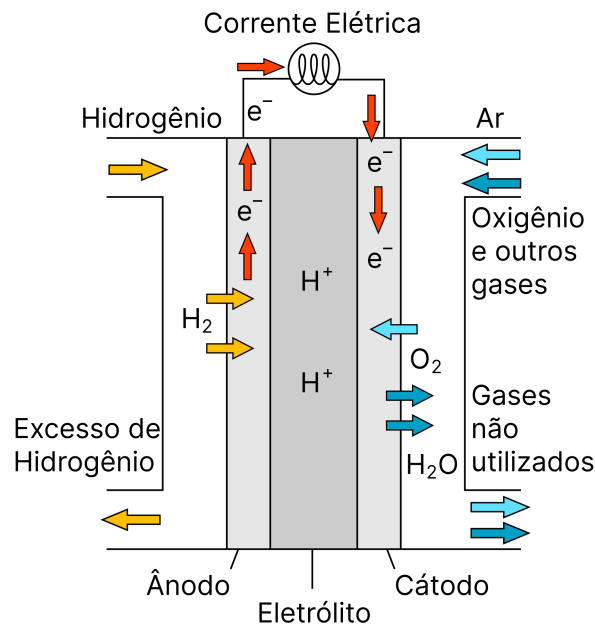


Figura 2 – Representação esquemática de uma célula de combustível de hidrogênio.

Fonte: Imagem adaptada de [9].

Com o hidrogênio sendo um gás amigável à natureza e o único resíduo gerado quando usado para a produção de energia é água, ele se mostra um combustível limpo extremamente promissor. Porém, seu uso ainda permanece baixo devido a dois fatores limitantes: a produção de gás hidrogênio de forma limpa e os atuais métodos de armazenamento [10].

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio pode ser obtido por uma grande variedade de meios, variando entre naturais e processos sintéticos. Dentre os sintéticos, é definida uma classificação em cores, que varia de acordo com a fonte de energia utilizada no processo e as emissões de gases poluentes. A figura 3 apresenta alguns processos de produção sintética de hidrogênio, juntamente com suas características e a classificação de cores. Além dos meios de produção apresentados na figura 3, podemos mencionar a produção por meio de fotólise [11] e a proveniente de processos biológicos [12].

Atualmente, o hidrogênio produzido é majoritariamente cinza, resultado da reforma à vapor do gás metano (CH_4). Nos casos em que é empregada a captura de carbono, essa produção de hidrogênio se torna azul. Dentre os demais, se destaca o hidrogênio verde, sendo este produzido por meio da eletrólise da água com o uso de fontes renováveis de energia elétrica, como, por exemplo, solar e eólica. Seu ciclo de produção e uso é cíclico, como mostrado na figura 4, sendo livre de emissões de gases poluentes. Porém, seu uso em

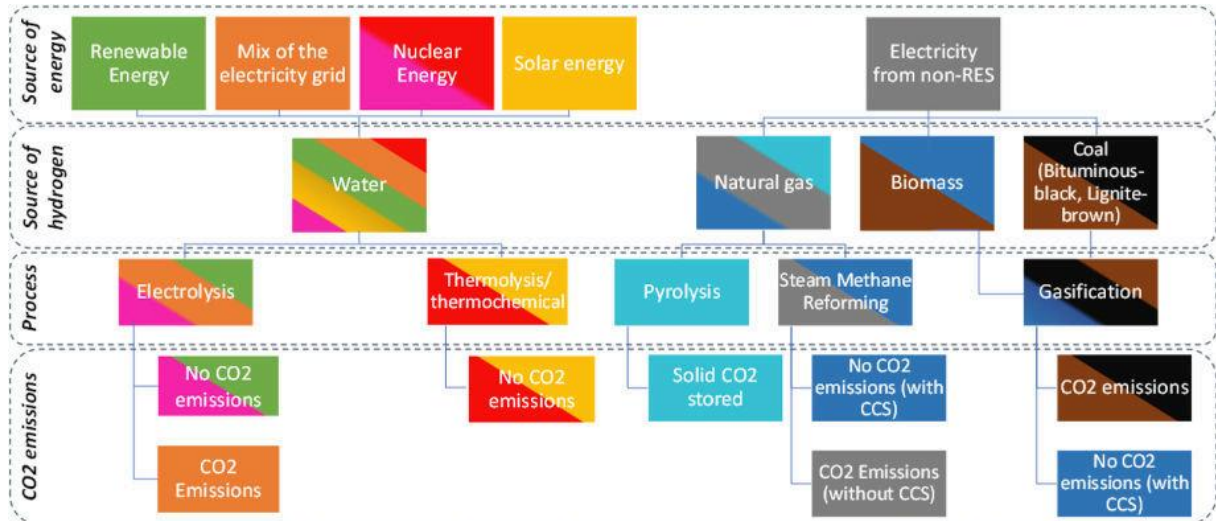


Figura 3 – Esquematização das fontes de energia, matéria prima e processo utilizados para a produção de hidrogênio de forma sintética. As siglas presentes na imagem são: fontes de energia renováveis (RES, *Renewable Energy Sources*) e captura e armazenamento de carbono (CCS, *Carbon Capture and Storage*).

Fonte: Imagem adaptada de [13].

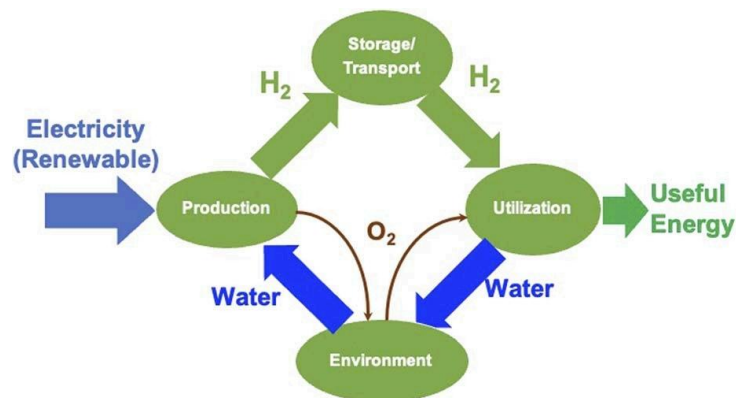


Figura 4 – Esquematização do ciclo de produção e utilização do hidrogênio produzido por meio da eletrólise da água.

Fonte: Imagem adaptada de [15].

larga escala permanece um desafio devido ao seu custo elevado e baixa eficiência energética quando comparado ao hidrogênio cinza [14].

MÉTODOS DE ARMAZENAMENTO

Em relação ao seu armazenamento, se mostra necessário equilibrar segurança, volume e massa do tanque de armazenamento, especialmente para o uso a bordo de veículos. Os principais métodos de armazenamento estão presentes na figura 5. Atualmente, os tanques de hidrogênio comprimido a altas pressões (350-700 bar) são os mais utilizados

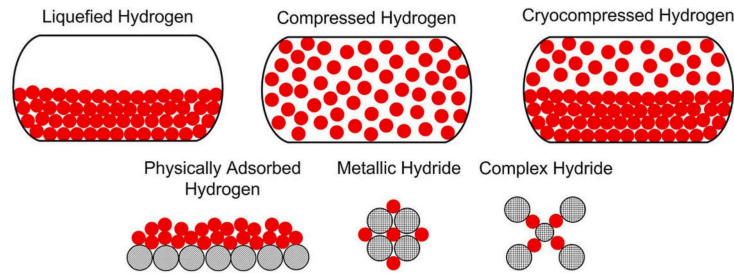


Figura 5 – Métodos de armazenamento de hidrogênio.

Fonte: Imagem adaptada de [16].

para o armazenamento. A energia gasta para seu uso é mínima, sendo necessária apenas durante o processo de armazenamento e pressurização do tanque. Seu uso se mostra pouco seguro, especialmente quando em veículos, por conta do risco de explosões em ocasionais colisões. O armazenamento de hidrogênio líquido também é amplamente utilizado, porém assim como os tanques de altas pressões apresenta limitações. O seu uso necessita de uma fonte de energia constante para manter as temperaturas a níveis de criogenia, tornando o método menos eficiente [16].

A fim de buscar métodos de armazenamento mais eficientes e seguros, estudos têm se direcionado para a busca de sistemas de armazenamento de hidrogênio em estado sólido [17]. Nestes sistemas, temos duas vertentes possíveis para o armazenamento, a quimissorção ou fisissorção. A quimissorção consiste da formação de ligações químicas entre os átomos de hidrogênio dissociados que penetram na estrutura interna de materiais como Perovskitas [18, 19] e hidretos metálicos [20]. Sua cinética de absorção/dessorção é lenta, além da necessidade de altas temperaturas para a liberação dos átomos de hidrogênio. Já na fisissorção, ocorre a interação das moléculas de hidrogênio com a superfície de sólidos via forças de van der Waals, campos eletrostáticos, dentre outras. A fisissorção proporciona uma cinética de adsorção/dessorção rápida, com a necessidade de menores temperaturas para a dessorção. Dentre os materiais que usam da fisissorção para o armazenamento de hidrogênio estão estruturas metalorgânicas (MOF, *Metal Organic Framework*) [21], nanotubos [22] e, em especial, os materiais bidimensionais, se destacando devido a sua grande área superficial, propriedades eletrônicas e mecânicas favoráveis além da fácil modulação das características da adsorção das moléculas de hidrogênio em sua superfície, alcançando densidades de armazenamento gravimétricas excelentes [23, 24].

A literatura referente ao estudo da aplicação de materiais bidimensionais ao armazenamento de hidrogênio vem crescendo a cada ano, como mostrado em revisões de literatura recentes como a de Zhang et al. [25]. Em especial, muitos trabalhos utilizam da teoria do funcional da densidade para explorar os mais diversos materiais 2D visando o armazenamento de hidrogênio. Como exemplos, temos o uso de simulações computacionais direcionadas a aplicação de novos materiais 2D ao armazenamento de hidrogênio com

excelentes densidades gravimétricas, como reportado em [26, 27, 28]. Com isso, a busca por novos materiais bidimensionais para o armazenamento de hidrogênio se mostra um tema com alta relevância e diversas possibilidades a serem exploradas.

OBJETIVOS

Portanto, o objetivo deste trabalho é explorar o uso de materiais bidimensionais para o armazenamento de hidrogênio através de simulações atomísticas empregando a teoria do funcional da densidade. Buscamos estudar a capacidade de armazenamento de dois materiais bidimensionais, o $\text{NetY-B}_4\text{N}_6$, proposto e caracterizado neste trabalho, e o *Dodecanophene*, um alótropo do grafeno recentemente reportado na literatura. Para ambos os materiais, exploramos suas propriedades estruturais e eletrônicas, seguido do processo de adsorção e dessorção das moléculas de hidrogênio na superfície dos materiais. Além disso, comparamos os resultados obtidos com outros materiais bidimensionais utilizados para o armazenamento de hidrogênio. Nos capítulos seguintes será apresentada de forma sucinta a base teórica utilizada para a realização do estudo, juntamente com a descrição e verificação da metodologia adotada. Por fim, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos, seguidos das conclusões e perspectivas futuras para a pesquisa.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CONCEITOS DE FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO

REDE DE BRAVAIS

Uma rede de Bravais é definida por um conjunto de pontos ordenados com certa periodicidade, onde os vetores de posição associados são da forma [29]:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}, \quad (2.1)$$

em que \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} são quaisquer três vetores não coplanares, comumente denominados vetores primitivos ou vetores de rede e n_1 , n_2 , n_3 são números inteiros quaisquer. Há casos em que o conjunto de vetores (\mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c}) não é único, levando a uma rede de Bravais que pode ser gerada a partir de conjuntos distintos de vetores de rede.

CÉLULA UNITÁRIA

A célula unitária é definida como um certo volume de uma rede de Bravais contendo átomos ou moléculas em seu interior que, quando transladado por todos os vetores da rede, preenche o espaço por completo sem sobrepor a si próprio. A célula unitária não é única, sendo possível escolher a que melhor se adapta ao problema estudado. O caso especial em que a célula unitária contém apenas um átomo em seu interior é denominada célula primitiva. Em especial, a célula primitiva definida pelo local geométrico formado pelos pontos mais próximos de um dado ponto de uma rede de Bravais do que qualquer outro da rede recebe o nome de célula de Wigner-Seitz. Além disso, podemos definir células maiores, compostas por um conjunto de réplicas de uma célula unitária, recebendo o nome de supercélula. A figura 6 apresenta alguns exemplos de células unitárias para uma rede bidimensional.

REDE RECÍPROCA

A rede recíproca é fundamental para a realização de qualquer simulação envolvendo cristais periódicos, visto que os cálculos associados à estrutura eletrônica são realizados sobre o espaço recíproco. A rede recíproca é definida como um conjunto de pontos no espaço recíproco com vetores onda \mathbf{K} associados a ondas planas que seguem a periodicidade de uma rede de Bravais. De forma analítica, um vetor de onda \mathbf{K} pertence à rede recíproca de uma rede de Bravais formada pelo conjunto de pontos com vetores de posição \mathbf{R} se

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.2)$$

ou seja, a rede recíproca é formada pelo conjunto de vetores de onda \mathbf{K} que satisfazem

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1, \quad (2.3)$$

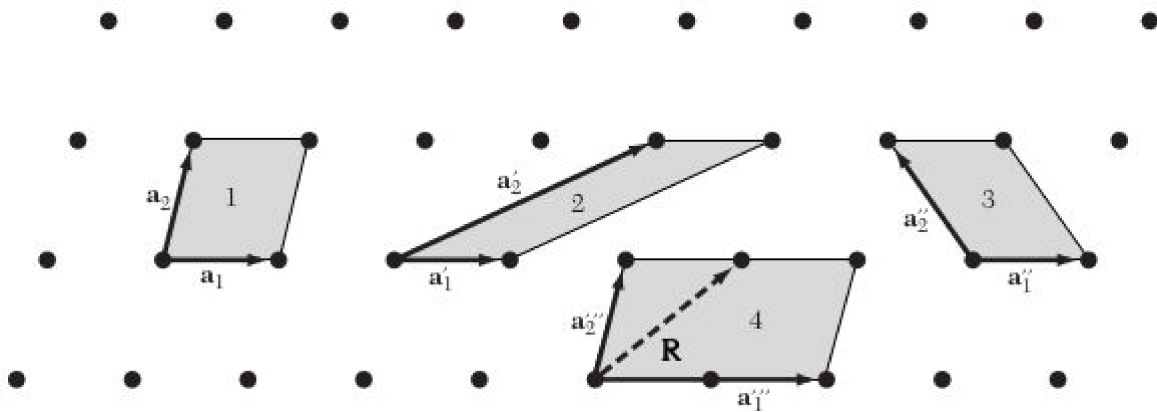


Figura 6 – Rede de Bravais bidimensional e algumas possíveis células unitárias da rede. Em especial, o conjunto de vetores $(\mathbf{a}_1''', \mathbf{a}_2''')$ representam uma supercélula 2×1 .

Fonte: Imagem adaptada de [30].

para todos os vetores de posição \mathbf{R} pertencentes à rede de Bravais. Devemos notar que a rede recíproca é definida sobre uma rede de Bravais, sendo assim diretamente relacionada a mesma.

Além disso, a rede recíproca é uma rede de Bravais, visto que $\mathbf{K} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3$, em que os vetores \mathbf{b}_i são os vetores primitivos da rede recíproca definidos como [29]

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \quad (2.4)$$

PRIMEIRA ZONA DE BRILLOUIN

A definição geométrica da primeira Zona de Brillouin (ZB) é análoga à da célula primitiva de Wigner-Seitz, ou seja, a primeira ZB é a célula de Wigner-Seitz construída sobre a rede recíproca associada a uma dada rede de Bravais. Formalmente, a primeira ZB é o conjunto de pontos k no espaço recíproco que podem ser alcançados a partir da origem sem ultrapassar nenhum plano de Bragg, definidos como aqueles que passam perpendicularmente sobre a bissetriz de uma linha que liga a origem do espaço recíproco a um ponto na rede recíproca associado ao vetor \mathbf{K} .

POTENCIAL PERIÓDICO E O TEOREMA DE BLOCH

Em um cristal perfeito descrito por uma rede de Bravais, onde todos os íons estão posicionados de tal forma que a periodicidade é preservada, o potencial presenciado por um elétron também deve ser periódico, ou seja [29]

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

para todo o vetor de posição \mathbf{R} associado a uma rede de Bravais. Nesse cenário, é intuitivo imaginar que a função de onda associada a um sistema submetido a esse tipo de potencial

também apesente periodicidade. Com isso, o teorema de Bloch afirma que qualquer função de onda associada a um orbital n que satisfaça a equação de Schrödinger em um potencial periódico, dada uma translação por um vetor de posição \mathbf{R} da rede, existe ao menos um vetor de onda \mathbf{k} associado a um autoestado tal que

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

Podemos ainda representar o teorema de Bloch de uma forma alternativa. Multiplicando a equação (2.6) pela fase $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, obtemos

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

em que $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ é uma função com a mesma periodicidade do potencial $U(\mathbf{r})$. Nessa formulação, o fator de fase depende de forma contínua de \mathbf{r} . A função $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ recebe o nome de função de Bloch.

2.2 O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS

Para o caso mais simples, o do átomo de hidrogênio, conseguimos encontrar de forma analítica as soluções para a equação de Schrödinger, sem a necessidade de qualquer aproximação. Porém, em sistemas complexos, como átomos com vários elétrons ou sistemas compostos por diversos núcleos, encontrar a função de onda do sistema torna-se uma tarefa quase impossível de ser realizada de forma analítica.

Para um sistema de vários elétrons e núcleos, a função de onda passa a ser denominada função de onda de muitos corpos (Ψ_{MB}), que depende da posição de cada elétron e núcleo que compõem o sistema. Para N elétrons com coordenadas \mathbf{r}_i e M núcleos com coordenadas \mathbf{R}_j , a função de onda de muitos corpos é dada por

$$\Psi_{MB} = \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M). \quad (2.8)$$

A Hamiltoniana que descreve as interações de um sistema de muitos corpos ($\hat{\mathcal{H}}_{MB}$) deve considerar todas as interações possíveis entre os núcleos e elétrons. Portanto, devemos esperar que ela seja da forma

$$\hat{\mathcal{H}}_{MB} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}, \quad (2.9)$$

em que \hat{T}_e e \hat{T}_n descrevem a energia cinética dos elétrons e núcleos, respectivamente, \hat{V}_{ee} a interação elétron-elétron, \hat{V}_{nn} a interação núcleo-núcleo e \hat{V}_{en} a interação elétron-núcleo. Portanto, a equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de muitos corpos é dada por

$$\hat{\mathcal{H}}_{MB}\Psi_{MB} = [\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}]\Psi_{MB} = E_{total}\Psi_{MB}. \quad (2.10)$$

A equação (2.10) considera todas as interações necessárias para descrever um sistema atômico em seu estado de equilíbrio. Porém, mesmo através de cálculos numéricos, a tarefa de obter as soluções dessa equação é extremamente difícil e custosa, sendo até impossível em muitos casos. Com isso, fez-se necessária a busca por aproximações capazes de obter soluções simplificadas que reproduzem de forma condizente o comportamento de sistemas complexos.

APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Visando tornar possível obter soluções para a equação (2.10), em 1927 foi proposta por M. Born e R. Oppenheimer uma aproximação capaz de desacoplar o movimento eletrônico do movimento nuclear e gerar soluções para um dado estado eletrônico com o núcleo fixo. A aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) [31] baseia-se no fato de que a massa dos prótons e nêutrons que compõem o núcleo de um átomo é cerca de 1800 vezes a massa de seus elétrons, implicando no fato de que a velocidade de movimento do núcleo será muito menor que a velocidade de movimento dos elétrons da nuvem eletrônica. Portanto, para um movimento suave do núcleo atômico, devemos esperar que a nuvem eletrônica seja capaz de se adequar à nova posição nuclear quase que instantaneamente. Portanto, partindo da equação (2.10), a equação para a parcela eletrônica para um dado estado eletrônico α é dada por

$$\hat{\mathcal{H}}_\alpha \psi_\alpha(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_j\}) = E_\alpha(\{\mathbf{R}_j\}) \psi_\alpha(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_j\}), \quad (2.11)$$

em que $(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_j\})$ indica que as coordenadas $\{\mathbf{r}_i\}$ dos elétrons são parametrizadas em relação às coordenadas nucleares $\{\mathbf{R}_j\}$ e \mathcal{H}_α é dado por

$$\hat{\mathcal{H}}_\alpha = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}, \quad (2.12)$$

em que a contribuição de \hat{T}_n não é considerada, já que, analiticamente, é inversamente proporcional à massa do núcleo. Em relação ao problema nuclear, é direto concluir que cada estado eletrônico α resulta em uma energia diferente para a configuração nuclear. Com isso, o teorema de Hellmann–Feynman garante que cada $E_\alpha(\mathbf{R})$ forma uma superfície de energia potencial $V_\alpha(\mathbf{R})$ na qual os núcleos presenciam sua influência [32], como esquematizado na figura 7. Portanto, para o problema nuclear temos

$$[\hat{T}_n + E_\alpha(\{\mathbf{R}_j\})] \phi(\{\mathbf{R}_j\}) = [\hat{T}_n + \hat{V}_\alpha(\{\mathbf{R}_j\})] \phi(\{\mathbf{R}_j\}) = E \phi(\{\mathbf{R}_j\}), \quad (2.13)$$

em que $\hat{V}_\alpha(\mathbf{R})$ é o potencial efetivo que atua sobre núcleos para um dado estado eletrônico. Por fim, se $\psi_\alpha(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_j\})$ é a função de onda resultante da solução do problema eletrônico, a função de onda completa para pode ser descrita como

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_j\}) = \phi(\{\mathbf{R}_j\}) \psi_\alpha(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_j\}). \quad (2.14)$$

Mesmo que o problema tenha assumido uma forma simplificada, ainda existem grandes dificuldades na solução da equação eletrônica, visto que as interações entre

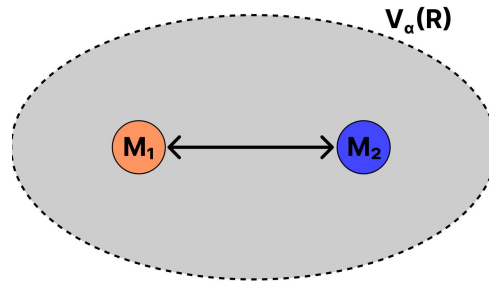


Figura 7 – Representação visual da aproximação de Born-Oppenheimer. No esboço, M_1 e M_2 representam dois núcleos de átomos quaisquer.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

vários elétrons são extremamente complexas. Em busca de solucionar esse problema, foram desenvolvidas diversas abordagens para encontrar soluções da parcela eletrônica do problema de muitos corpos, sendo uma delas a teoria do funcional da densidade, que será abordada posteriormente neste texto.

2.3 DINÂMICA MOLECULAR

Dentre as diversas possibilidades de estudo via simulações computacionais, a dinâmica molecular tem grande destaque, visto que possibilita a realização de "experimentos numéricos". Isso se dá devido ao fato de que, em um certo limite de precisão e com as devidas considerações e parâmetros, ela consegue simular experimentos reais, como, por exemplo, difusão atômica, mudanças de fase, estabilidade térmica, dentre outros.

Em suas formulações mais fundamentais, a dinâmica molecular consiste em resolver as equações de movimento da forma

$$-\nabla_i U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = m_i \dot{\mathbf{v}}_i, \quad (2.15)$$

em que $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ é um potencial qualquer em um sistema de n partículas, m_i e \mathbf{v}_i a massa e a velocidade de uma dada partícula i , respectivamente. Também são válidas equações de movimento baseadas em formalismos como o Hamiltoniano, resultando nas seguintes equações de movimento:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}, \quad (2.16)$$

em que \mathcal{H} é a hamiltoniana para um dado sistema, q_i e p_i a coordenadas generalizadas e momentos para uma dada partícula i , respectivamente.

O nível de teoria utilizado nesse modelo de dinâmica molecular é definido pelo potencial utilizado para governar o movimento das partículas. Dentre os possíveis potenciais, temos os clássicos ou empíricos, também conhecidos como campos de forças, nos quais a estrutura interna dos átomos não é considerada ao longo do processo de dinâmica,

como, por exemplo, o campo de forças AMBER [33]. Outra família de potenciais são os quânticos que, por sua vez, consideram a influência da estrutura interna dos átomos envolvidos na dinâmica. Como exemplo, temos o potencial obtido através da aproximação de Born-Oppenheimer, o qual terá sua dinâmica molecular associada descrita a seguir.

DINÂMICA MOLECULAR DE BORN-OPPENHEIMER - BOMD

Como apresentado anteriormente, a aproximação de Born-Oppenheimer indica que o movimento nuclear é governado por um potencial efetivo $\hat{V}_\alpha(\mathbf{R})$ resultante de um dado estado eletrônico, comumente sendo estado fundamental. Portanto, é intuitivo pensar que podemos incluir em parte a influência da estrutura eletrônica do sistema sobre a dinâmica do mesmo. Esse modelo é conhecido como dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD, *Born-Oppenheimer Molecular Dynamics*). Em resumo, a BOMD consiste em obter o potencial efetivo a cada passo da dinâmica molecular e movimentar os núcleos utilizando de equações similares à equação (2.15), ou seja [34]

$$m_i \dot{\mathbf{v}}_i = -\nabla_i \min_{\Psi_0} \left\{ \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_\alpha | \Psi_0 \rangle \right\}. \quad (2.17)$$

Portanto, nesse modelo, não há a inclusão da dinâmica da estrutura eletrônica de forma explícita, visto que a obtenção do potencial efetivo é feita de forma estacionária a cada passo, onde apenas a posição nuclear que evolui por meio de um modelo clássico possui uma dependência temporal explícita.

TERMOSTATOS - HAMILTONIANA DE NOSÉ

Dentre os modelos mais elementares para descrever a evolução temporal do sistema ao longo da dinâmica, temos o algoritmo de Verlet [35], que tem suas bases fundadas sobre o ensemble microcanônico (NVE). Ele é capaz de produzir bons resultados em relação à dinâmica molecular, porém, não se aproxima de maneira precisa aos experimentos devido a sua grandeza conservada ser a energia total. Com isso, ensembles que sejam capazes de controlar grandezas coerentes com a realidade são necessários. Em específico, para a temperatura, temos o ensemble canônico (NVT), amplamente estudado em livros-base de mecânica estatística [32], que controla a temperatura por meio de um banho térmico em contato com o sistema de estudo.

Porém, de um ponto de vista computacional, incluir um banho térmico de forma explícita na simulação é um processo altamente custoso devido às dimensões necessárias para ele aproximar de um cenário real. Portanto, diversos métodos buscam reproduzir a ação do banho térmico de maneira implícita no sistema. Esses modelos são conhecidos como termostatos. Dentre os presentes na literatura, temos os termostatos simples, que não são capazes de reproduzir o comportamento físico descrito pelo ensemble canônico. Por outro lado, termostatos elaborados como o de Nosé [36] são capazes de reproduzir o comportamento do ensemble canônico, como demonstrado em [36, 37].

O termostato de Nosé é baseado em uma ideia similar a do demônio de Maxwell. O termostato introduz uma espécie de "partícula fantasma" que verifica se a energia cinética instantânea do sistema corresponde à temperatura desejada e escala as velocidades conforme a necessidade. Se s e p_s são as coordenadas de posição e momento dessa "partícula fantasma", a hamiltoniana de Nosé para um sistema de N partículas é dada por

$$\mathcal{H}_{Nosé} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln s, \quad (2.18)$$

em que d é o número de dimensões espaciais do sistema, g um parâmetro a ser determinado e Q é o parâmetro que indica a escala de tempo na qual a "partícula fantasma" atua sobre o sistema, geralmente referido como massa de Nosé. Contudo, ele não representa uma massa, visto que suas unidades são de energia \times tempo². A presença de s no termo de energia cinética representa a ideia de que a "partícula fantasma" de fato escala a energia cinética do sistema para um valor coerente com a temperatura alvo. As equações de movimento associadas a hamiltoniana de Nosé são dadas por [37]

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\partial \mathcal{H}_{Nosé}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s^2}, \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= -\frac{\partial \mathcal{H}_{Nosé}}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i, \\ \dot{s} &= \frac{\partial \mathcal{H}_{Nosé}}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q}, \\ \dot{p}_s &= \frac{\partial \mathcal{H}_{Nosé}}{\partial s} = \frac{1}{s} \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} - gk_B T \right]. \end{aligned} \quad (2.19)$$

2.4 COMBINAÇÃO LINEAR DE ORBITAIS ATÔMICOS - LCAO

Em diversos campos da matemática, é comum o uso de certos conjuntos de funções como base para representar uma função complexa qualquer. Adaptando tal formalismo para um contexto relacionado à mecânica quântica, temos a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO, *Linear Combination of Atomic Orbitals*). Para o caso molecular, o método impõe que uma dada função de onda associada a elétron (Φ_i) pode ser descrita por meio de uma combinação linear de orbitais atômicos não perturbados (ϕ_j) dos átomos que compõem o sistema, ponderados por coeficientes b_{ij} a serem calculados, levando à expressão

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j b_{ij} \phi_j(\mathbf{r}). \quad (2.20)$$

Por exemplo, para a molécula de H_2^+ , a função de onda para o elétron nessa aproximação seria dada por

$$\Phi(\mathbf{r}) = C_A \phi_{1s}^A(\mathbf{r}) + C_B \phi_{1s}^B(\mathbf{r}), \quad (2.21)$$

em que ϕ_{1s}^A e ϕ_{1s}^B são as funções de onda que representam o orbital 1s do átomo de hidrogênio centrado no átomo A e no átomo B , respectivamente.

Para um sistema cristalino, devemos considerar uma função de onda que obedeça ao teorema de Bloch (equação 2.6). Para isso, seja $\chi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_m)$ uma função de onda atômica para um orbital centralizado no m -ésimo átomo em $\mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_m$ dentro da célula unitária. Com ela, podemos construir funções de onda $\phi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ que satisfazem o teorema de Bloch para um dado vetor de onda \mathbf{k} , ou seja [38]

$$\phi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}, m} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \chi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_m). \quad (2.22)$$

Portanto, a função de onda de Bloch para a n -ésima banda associada a um vetor de onda \mathbf{k} pode ser expressa como uma combinação linear de $\phi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, ou seja

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} B_{n\alpha\mathbf{k}} \phi_{\alpha\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{R}} \sum_m B_{n\alpha\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \chi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_m), \quad (2.23)$$

em que $B_{n\alpha\mathbf{k}}$ são os coeficientes de ponderação a serem calculados.

2.5 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A teoria do funcional da densidade (DFT, *Density Functional Theory*) é uma das mais utilizadas em simulações atomísticas. Sua vantagem é descrever a energia do sistema como funcional da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, que é uma função apenas de três coordenadas espaciais, independentemente do número de partículas do sistema, enquanto a função de onda convencional para um sistema de N partículas depende de $3N$ coordenadas. Sua idealização inicial se deu por meio de trabalhos realizados por L. Thomas e E. Fermi entre 1927 e 1928 onde seu modelo idealizava a densidade eletrônica eletrônica como variável fundamental para o problema de muitos corpos, porém, apresentava diversas falhas na descrição de sistemas atomísticos reais. Cerca de 35 anos depois, com a publicação dos trabalhos de P. Hohenberg e W. Kohn em 1964 e W. Kohn e Lu J. Sham em 1965 [39, 40] foi proposta a DFT com sua formulação utilizada atualmente. Em 1998, W. Kohn foi laureado com o prêmio Nobel de química pelo desenvolvimento da DFT. Nesta seção, são apresentadas de forma breve as bases da teoria do funcional da densidade.

2.5.1 OS TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

O trabalho de P. Hohenberg e W. Kohn [39] construiu a base da teoria do funcional da densidade com dois teoremas que garantem o uso da densidade eletrônica como variável fundamental para o cálculo da energia do sistema, removendo a necessidade do conhecimento da função de onda do sistema para o cálculo de sua energia. Sua formulação é baseada em um sistema qualquer constituído por elétrons se movendo sob a influência de um certo potencial externo. Os teoremas são¹:

¹ Aqui, os teoremas serão apenas enunciados e brevemente comentados. Demonstrações podem ser encontradas em [39, 41].

- (i) O potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})^2$ que atua sobre os elétrons é definido unicamente pela densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ do sistema;
- (ii) A energia descrita pelo funcional $E[n(\mathbf{r})]$ só será igual a energia do estado fundamental se e somente se $n(\mathbf{r})$ for densidade eletrônica do estado fundamental.

O primeiro teorema indica uma correspondência direta entre o potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ e a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$. Logo, uma vez conhecida a densidade eletrônica, o potencial externo é definido junto a hamiltoniana do sistema. Já o segundo teorema garante que o funcional $E[n(\mathbf{r})]$ avaliado na densidade eletrônica do estado fundamental $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$ é o mínimo de energia do sistema. É importante observar que esse funcional determina apenas as propriedades do estado fundamental, sem fornecer informação sobre estados excitados do sistema.

2.5.2 AS EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM

Como descrito, os teoremas de Hohenberg-Kohn garantem que a energia do estado fundamental pode ser calculada por meio de um funcional da densidade eletrônica, porém nada garante sobre a forma desse funcional. Em busca de construir um modelo prático para a aplicação da DFT, W. Kohn e Lu J. Sham em 1965 [40], baseado nos teoremas Hohenberg-Kohn, propuseram um modelo no qual trata o complexo problema de muitos corpos por meio de um sistema de equações simples de partícula única não-interagentes, similar a uma aproximação de campo médio. Em unidades atômicas, as equações de Kohn-Sham (KS) são dadas por

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.24)$$

em que $\phi_i(\mathbf{r})$ são denominados os orbitais de Kohn-Sham e $V_{eff}(\mathbf{r})$ o potencial efetivo que atua sobre a partícula i . Esse modelo é construído de tal forma que a densidade eletrônica $n'(\mathbf{r})$ do sistema não interagente é igual a densidade eletrônica do sistema original, ou seja

$$n(\mathbf{r}) = n'(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.25)$$

O potencial efetivo $V_{eff}^{KS}(\mathbf{r})$ na aproximação de elétrons não interagentes é dado pela equação

$$V_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[n(\mathbf{r})] + V_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (2.26)$$

em que $V_{ext}(\mathbf{r})$ é o potencial externo presenciado pelos elétrons devido às interações com os núcleos e campos externos, $V_H[n(\mathbf{r})]$ é o potencial de Hartree, que descreve a interação eletrostática clássica de repulsão resultante da distribuição eletrônica do sistema, sendo dado por

$$V_H[n(\mathbf{r})] = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (2.27)$$

² O potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$ descreve a interação dos elétrons com os núcleos ou campos externos.

Por fim, o potencial de troca e correlação $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$ descreve os efeitos quânticos de troca, que surgem devido ao caráter antissimétrico da função de onda associada a férmions, e de correlação, que estão ligados ao movimento correlacionado dos elétrons na presença dos demais. Esse potencial é definido como

$$V_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.28)$$

A energia de troca e correlação $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ não possui solução analítica exata conhecida, sendo necessário o uso de uma aproximação.

2.5.3 FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO

Dentre as diversas aproximações presentes para a energia de troca e correlação $E_{xc}(\mathbf{r})$, se destacam duas na literatura: a aproximação de densidade local (LDA - *Local Density Approximation*) e a aproximação de gradiente generalizado (GGA, *Generalized Gradient Approximation*).

APROXIMAÇÃO DE DENSIDADE LOCAL - LDA

Na LDA, é considerado que a energia de troca e correlação depende apenas da densidade eletrônica local, ou seja

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \quad (2.29)$$

Essa aproximação se baseia na ideia de que a densidade eletrônica seria aproximadamente uniforme, podendo assim tratar os elétrons como um gás homogêneo.

APROXIMAÇÃO DO GRADIENTE GENERALIZADO - GGA

Por sua vez, a GGA surge com o objetivo de melhorar a precisão em relação à LDA, incluindo a dependência sobre o gradiente da densidade eletrônica, ou seja

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|]n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}. \quad (2.30)$$

A inclusão da informação associada a variação espacial da densidade eletrônica possibilita uma melhor descrição de sistemas que apresentam variações consideráveis na densidade eletrônica, como moléculas e superfícies.

A GGA é uma das aproximações mais utilizadas em cálculos realizados com a DFT atualmente, devido ao bom balanço entre precisão e eficiência computacional. Em particular, o funcional baseado na GGA desenvolvido por J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, denominado PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) é um dos mais utilizados, podendo ser considerado um funcional *ab-initio*, visto que é construído sem o uso de parametrizações.

PROCESSO DE CÁLCULO DA DFT

Com as equações de Kohn-Sham, temos um modelo para realizar cálculos com a DFT. Para isso, devemos inicialmente partir de uma densidade eletrônica inicial para o sistema, podendo ser a superposição das densidades dos átomos que compõem o sistema. Com isso, os termos que compõem o potencial efetivo $V_{eff}(\mathbf{r})$ são calculados e utilizados nas equações de Kohn-Sham para encontrar os as funções de onda $\phi_i(\mathbf{r})$ e seus respectivos autovalores ε_i . Com as autofunções obtidas, é calculada uma nova densidade eletrônica. Esse processo continua de forma autoconsistente até atingir um ou vários critérios de parada simultaneamente, podendo ser, por exemplo, associados a variação na densidade eletrônica ou energia total em relação à iteração anterior. Para uma melhor ilustração do processo autoconsistente, a figura 8 apresenta um fluxograma que representa o processo descrito.

PSEUDOPOTENCIAL

Em relação ao núcleo, o potencial associado não é suave, tornando difícil sua descrição. Por exemplo, para o átomo mais simples, o de hidrogênio, o potencial é proporcional a $1/r$, divergindo rapidamente na origem. Além disso, os elétrons de caroço, aqueles fortemente ligados ao núcleo, são inertes a formação de ligações químicas, sendo os elétrons de valência responsáveis por esse processo. Com isso, se mostra válida uma aproximação que considere os elétrons de caroço inertes juntamente ao núcleo, eliminando os estados associados a eles, mantendo apenas os elétrons de valência. Por sua vez, esses elétrons podem ser descritos por um potencial que leva à funções de onda aproximadas que reproduzam o comportamento exato da função de onda real a partir de um certo raio de corte³ r_c e seja aproximada por uma função suave para a região próxima do núcleo, ou seja, $r < r_c$. Essa aproximação recebe o nome de pseudopotencial, sendo introduzida em 1934 por Hans Hellmann [42].

Em especial, pseudopotenciais construídos a partir de cálculos *ab initio* partem de um estado de referência, sendo comumente o estado fundamental do átomo. Além disso, é necessário que os autovalores de energia e autoestados associados aos elétrons de valência do pseudo-átomo possuam o mesmo comportamento do átomo real a partir do raio de corte⁴ r_c . A figura 9 exemplifica como se dá a relação entre o pseudopotencial e o comportamento real de um átomo qualquer.

Em especial os pseudopotenciais de norma-conservada, propostos inicialmente por D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang em 1979 [44], são construídos de tal forma que a

³ O raio de corte define a região em que os elétrons de caroço estão confinados. Ele é definido durante a construção do pseudopotencial, sendo necessário ajustar o mesmo de tal forma que reproduza o comportamento esperado de sistemas diversos.

⁴ Ou seja, a partir de r_c , a pseudo função de onda deve ter a mesma amplitude e, portanto, levar a mesma densidade que a função de onda real.

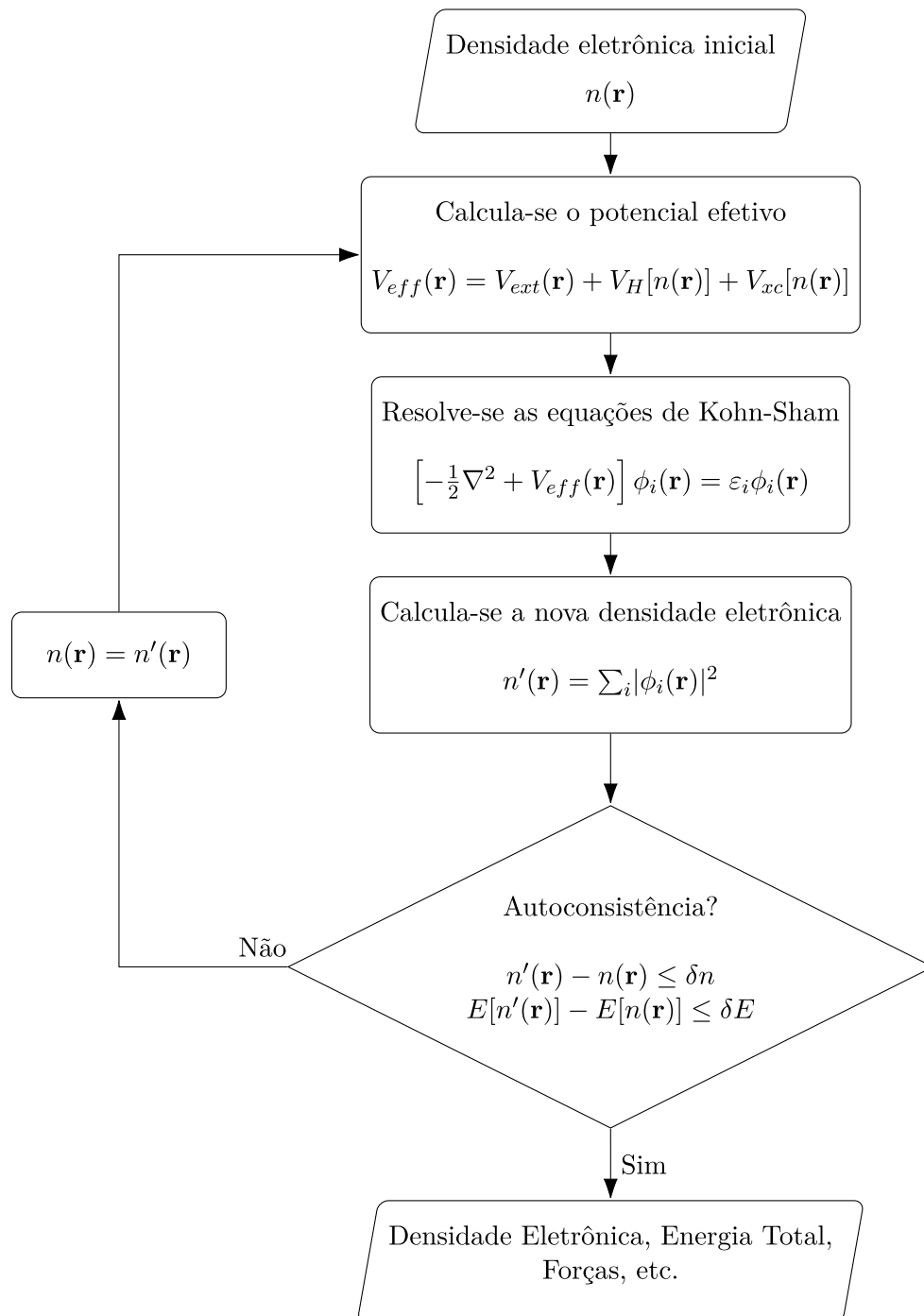


Figura 8 – Fluxograma do processo de cálculo da DFT. δn e δE representam os critérios necessários para a autoconsistência.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

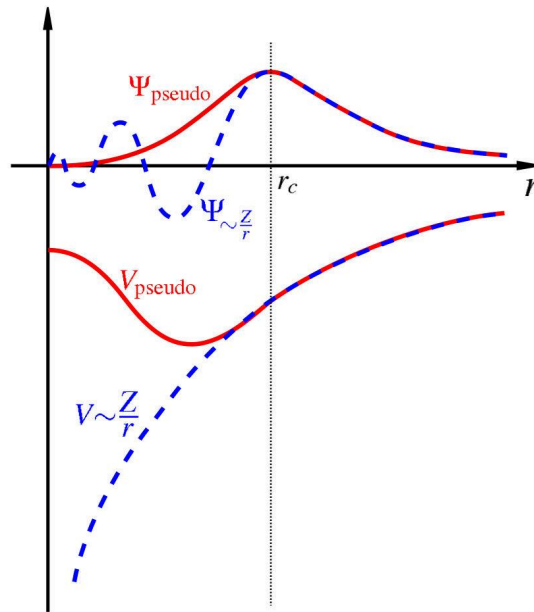


Figura 9 – Representação esquemática da relação entre o potencial e a função de onda de um átomo real e o pseudopotencial e a pseudo função de onda.

Fonte: Imagem adaptada de [43]

função de onda do pseudo átomo seja idêntica a função de onda átomo real para $r > r_c$ e a norma da função de onda do pseudo-átomo deve ser idêntica a da função de onda do átomo real para $r < r_c$, ou seja

$$\int_{r < r_c} |\phi_{ps}(\mathbf{r})|^2 d^3r = \int_{r < r_c} |\phi_{ae}(\mathbf{r})|^2 d^3r, \quad (2.31)$$

em que $\phi_{ps}(\mathbf{r})$ e $\phi_{ae}(\mathbf{r})$ representam a função de onda do pseudo-átomo e a do átomo real com todos os elétrons, respectivamente. Essa construção leva a pseudopotenciais ainda mais próximos de replicar de forma precisa o comportamento da valência do átomo real.

2.6 O MÉTODO SIESTA

SIESTA, sigla para *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms* é um método e também o código que implementa o mesmo [45]. Ele usa a DFT como descrita anteriormente em conjunto com pseudopotenciais e uma base de orbitais localizados para descrever a função de onda, tornando possível a simulação de sistemas grandes com diversos átomos.

Sendo o método SIESTA baseado na combinação linear de orbitais atômicos para a descrição das funções de onda, ele constrói a base numericamente a partir das equações de Kohn-Sham para o pseudo-átomo. Além disso, a base construída é finita, sendo nula a partir de um raio de corte r'_c . Com isso, a solução das equações de Kohn-Sham se resumem

a um problema matricial da forma

$$\sum_{\nu} (H_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) C_{i\nu} = 0, \quad (2.32)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\nu}(\mathbf{r}), \quad (2.33)$$

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i C_{\mu i} C_{i\nu}, \quad (2.34)$$

em que i indica o átomo, μ, ν os estados do átomo isolado, $H_{\mu\nu}$ os elementos da matriz hamiltoniana, $S_{\mu\nu}$ os elementos da matriz de *overlap*, $C_{i\nu}$ os coeficientes da combinação linear de orbitais e $\rho_{\mu\nu}$ os elementos da matriz densidade.

A fim de otimizar o processo de cálculo, bases numéricas e integrais que não dependem dos termos do potencial efetivo como os termos de energia cinética e as integrais de *overlap* são previamente calculados e armazenados, reduzindo o custo computacional. Os demais termos são calculados sobre uma rede de pontos no espaço real, com sua densidade de pontos definida pelo parâmetro *MeshCutoff*.

Tais singularidades do método SIESTA possibilitam aplicar a DFT em sistemas moleculares e/ou cristalinos extensos, com um custo computacional mediano. Para uma melhor compreensão das escalas de tamanho e tempo que a DFT é utilizada, a figura 10 exemplifica a região de validade da DFT. Em especial, com as implementações adotadas pelo método SIESTA, ele é capaz de ser aplicado até a sistemas de alguns poucos nanômetros.

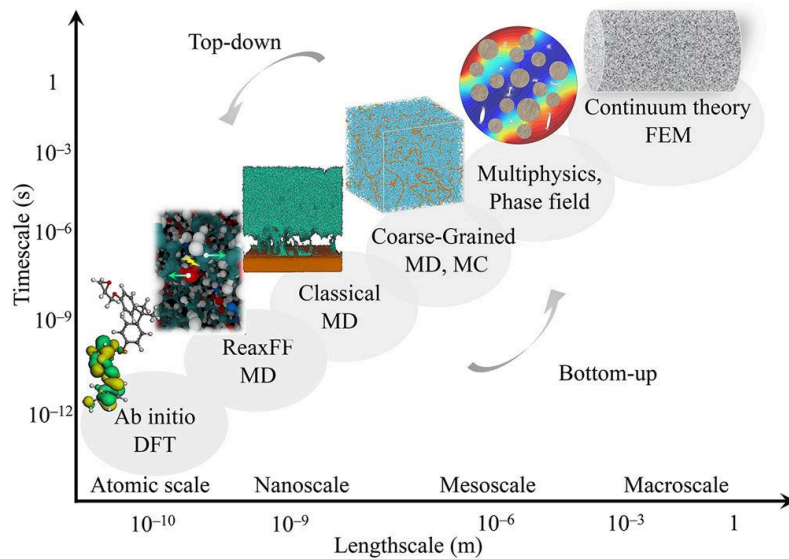


Figura 10 – Nível de teoria ideal para cada tipo de sistema em função da escala de tempo da simulação e da dimensão do sistema.

Fonte: Imagem adaptada de [46]

2.7 GRANDEZAS ESTUDADAS

Para a compreensão das características associadas aos materiais e sistemas estudados, são utilizadas diversas grandezas físicas. Dentre elas, estão presentes grandezas para a caracterização das estruturas e também grandezas para avaliar a qualidade das mesmas perante o armazenamento de hidrogênio molecular. Nesta seção, as grandezas utilizadas ao longo deste estudo são definidas e, de forma geral, brevemente discutida a sua importância.

2.7.1 ENERGIA DE COESÃO

A energia de coesão é utilizada para avaliar a estabilidade de um material cristalino. A energia de coesão é definida como a diferença entre a energia total do material e a soma das energias de seus átomos constituintes isolados. Logo, a energia de coesão indica o quão favorável é a existência desses átomos ligados compondo o material em relação aos mesmos livres em um gás disperso. Analiticamente, ela é definida como [47]

$$E_{coe} = \left(E(X_1, \dots, X_p) - \sum_{i=1}^p n_i E(X_i) \right) / \sum_{i=1}^p n_i, \quad (2.35)$$

em que X_i são os átomos que compõem o material, n_i a quantidade de cada um deles, $E(X_1, \dots, X_p)$ e $E(X_i)$ as energias totais do material e de um átomo X_i isolado, respectivamente.

2.7.2 CONSTANTES ELÁSTICAS

O comportamento elástico de um material pode ser descrito pela matriz de das constantes elásticas de segunda ordem C_{ij} . Em especial, para materiais cristalinos bidimensionais, suas componentes são dadas por

$$C_{ij} = \frac{1}{A_0} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j}, \quad (2.36)$$

em que ε é a deformação aplicada, E a energia do cristal em função da deformação e A_0 é a área superficial do cristal sem deformações. De forma geral, a matriz das constantes elásticas, comumente denominada matriz elástica, é simétrica e de tamanho 6×6 , levando a 21 termos independentes. Quando associada a materiais bidimensionais, a matriz elástica se reduz a uma de tamanho 3×3 , com 6 termos independentes. Como exemplo, para uma rede retangular, temos [48]

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}, \quad (2.37)$$

em que as constantes elásticas C_{11} e C_{22} são associadas às direções paralelas aos eixos cartesianos x e y , C_{12} a direção cujo faz um ângulo de 45° com o eixo x e y e C_{44} associada ao cisalhamento do material no plano xy .

Para um material cristalino deformado por uma tensão infinitesimal arbitrária, o comportamento da sua energia em função da deformação pode ser descrita como

$$E = E_0 + \frac{1}{2}A_0 \sum_{i,j=1}^6 C_{ij}\varepsilon_i\varepsilon_j, \quad (2.38)$$

em que E_0 representa a energia do cristal relaxado. Para um material cristalino bidimensional retangular, podemos reduzir a equação acima nas seguintes equações

$$E(\varepsilon_x, \varepsilon_y) - E_0 = \frac{1}{2}C_{11}\varepsilon_x^2 + \frac{1}{2}C_{22}\varepsilon_y^2 + C_{12}\varepsilon_x\varepsilon_y, \quad (2.39)$$

$$E(\gamma) - E_0 = \frac{1}{2}C_{44}\gamma^2, \quad (2.40)$$

em que equação (2.39) está associada a variação de energia referente a deformações ao longo do plano rede e a equação (2.40) é associada a deformação de cisalhamento.

Para uma estrutura cristalina ser estável na ausência de forças externas, as constantes elásticas devem obedecer a critérios que dependem da rede cristalina do material. Esses são conhecidos como critérios de estabilidade de Born-Huang [48, 49]. Em especial, para redes retangulares, o critério de estabilidade é dado por

$$C_{11}C_{22} > C_{12}^2 \quad \text{e} \quad C_{44} > 0. \quad (2.41)$$

2.7.3 MÓDULO DE YOUNG

O módulo de Young estima a resistência mecânica de um material em relação ao seu estiramento ou compressão em uma dada direção. O módulo de Young (Y) é definido pela razão entre a tensão aplicada (σ) e a deformação relativa (ε) do material em uma dada direção, ou seja

$$Y = \frac{\sigma}{\varepsilon}. \quad (2.42)$$

Com o uso das componentes do tensor elástico de um material bidimensional, é possível derivar uma expressão para o módulo de Young em função do ângulo associado à direção de interesse, levando assim a uma descrição completa do perfil de resistência mecânica do material. Como descrito em [50], o módulo de Young no plano para um material bidimensional em função de suas constantes elásticas é dado por

$$Y(\theta) = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{11}\alpha^4 + C_{22}\beta^4 + \left(\frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{44}} - 2C_{12}\right)\alpha^2\beta^2}, \quad (2.43)$$

em que α e β representam $\sin(\theta)$ e $\cos(\theta)$, respectivamente.

2.7.4 COEFICIENTE DE POISSON

O coeficiente de Poisson mensura a contração ou expansão de um material nas direções perpendiculares àquela em que uma dada deformação é aplicada. O coeficiente de

Poisson (ν) para um material deformado em uma direção qualquer é dado por

$$\nu = -\frac{d\varepsilon_{trans}}{d\varepsilon_{axial}}, \quad (2.44)$$

em que ε_{axial} é a deformação aplicada e ε_{trans} a deformação resultante na direção transversal à deformação aplicada. De forma geral, a maioria dos materiais apresenta um coeficiente de Poisson entre 0 e 0,5. Novamente, com o uso das componentes do tensor elástico, o coeficiente de Poisson em função do ângulo pode ser descrito por [50]

$$\nu(\theta) = -\frac{\left(C_{11} + C_{22} - \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{44}}\right) \alpha^2 \beta^2 - C_{12}(\alpha^4 + \beta^4)}{C_{11}\alpha^4 + C_{22}\beta^4 + \left(\frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{44}} - 2C_{12}\right) \alpha^2 \beta^2}, \quad (2.45)$$

em que α e β representam $\sin(\theta)$ e $\cos(\theta)$, respectivamente.

2.7.5 RELAÇÕES DE DISPERSÃO

Relações de dispersão são tais que relacionam o vetor de onda \mathbf{k} a uma energia ou frequência, podendo cada \mathbf{k} estar associado a mais de um valor de energia ou frequência. A dependência com o vetor de onda \mathbf{k} se dá como consequência das soluções das equações associadas ao movimento oscilatório dos átomos na rede para o caso da frequência e das soluções de Bloch para os elétrons dadas pela equação (2.7).

No entanto, utilizar todos os vetores de onda disponíveis primeira ZB levaria um resultado de difícil análise, dado que, para um material bidimensional, o gráfico resultante seria tridimensional $\{k_x, k_y, A(\mathbf{k})\}$ ⁵ e para um material tridimensional, o gráfico resultante seria quadridimensional $\{k_x, k_y, k_z, A(\mathbf{k})\}$. Portanto, as relações de dispersão são analisadas em função apenas de caminhos que ligam pontos específicos ao longo da primeira ZB associada a célula unitária do cristal, levando a um gráfico 2D de $A(k)$ que contém informações relevantes da relação de dispersão, que por sua vez recebe o nome de estrutura de bandas. Esses caminhos especiais recebem o nome de caminhos de alta simetria. Alguns exemplos estão presentes na figura 11.

DISPERSÃO DE FÔNONS

A dispersão de fônons ou estrutura de bandas de fônons descreve como se dá a propagação dos modos de vibração ao longo da rede cristalina. Ela é de extrema importância, estando diretamente ligada a propriedades acústicas e térmicas do material. De forma geral, as bandas de fônons são separadas em dois grupos: (i) as acústicas, que se anulam no centro da primeira ZB e (ii) as demais recebem o nome de bandas ópticas.

Neste trabalho, a dispersão de fônons foi utilizada como critério de estabilidade, visto que em uma rede cristalina estável, a dispersão de fônons associada não deve apresentar frequências negativas. Essas por sua vez estão associadas a modos de vibração que se propagam de tal forma a buscar um mínimo de energia para o sistema.

⁵ $A(\mathbf{k})$ é uma grandeza qualquer que depende do vetor de onda \mathbf{k} .

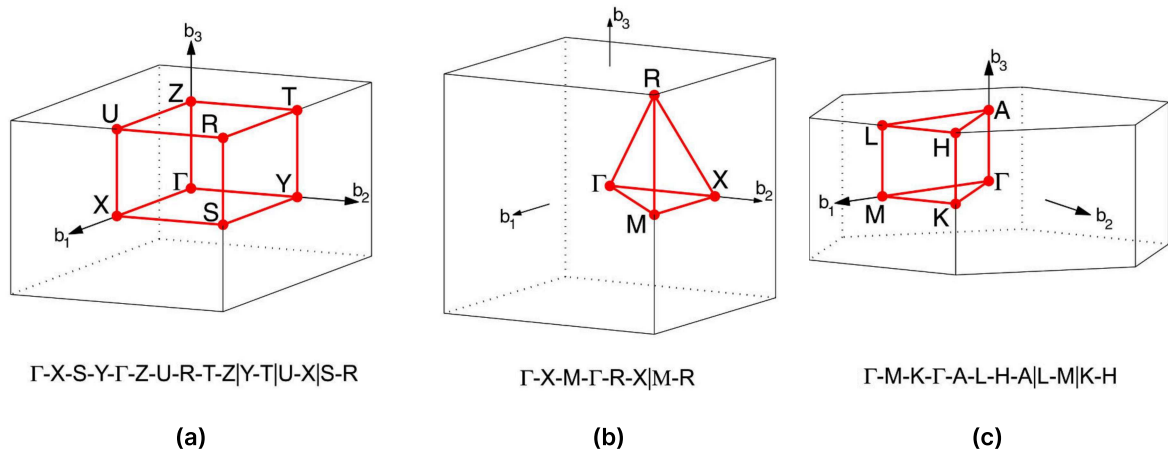


Figura 11 – Caminhos de alta simetria sobre a primeira zona de Brillouin para as redes (a) ortorrômbica, (b) cubica e (c) hexagonal. Para seus análogos bidimensionais, basta percorrer apenas o caminho contido no plano.

Fonte: Imagem adaptada de [51]

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE BANDAS

É de amplo conhecimento que os níveis de energia de átomos e moléculas são discretos, levando a elétrons de energia bem definida, com o caso mais simples sendo o átomo de hidrogênio. Porém, com um arranjo de N átomos ou moléculas, com distâncias cada vez menores entre si, a interação entre os orbitais de entes vizinhos aumenta, levando a divisão de cada nível discreto em N níveis de energia cada vez mais próximos, levando a espaçamentos cada vez menores, podendo ser considerado um nível contínuo de energia, que recebe o nome de banda de energia. Isso resulta também na ocorrência de lacunas de banda ou *band gaps*, o termo mais comumente empregado, que são intervalos de energia não englobados por nenhuma banda, sendo consequência direta de sua espessura finita. A figura 12 ilustra essa construção.

Na estrutura de bandas construída sobre um caminho de alta simetria, as duas bandas mais próximas da energia de Fermi⁶ recebem nomes especiais, sendo eles banda de valência e condução para a anterior ao nível de Fermi e a primeira após o nível de Fermi, respectivamente. O *band gap* ocorre quando o nível de Fermi é situado entre as bandas de valência e condução, na região com ausência de bandas. Seu valor definido como a diferença entre a energia do topo da banda de valência e o vale da banda de condução. Ele pode ser direto, quando ambas as energias estão sobre o mesmo número de onda k ou indireto, quando estão sobre números de onda k distintos.

A existência ou não de um *band gap* é diretamente relacionada a composição de

⁶ O nível de Fermi é por definição o nível de energia mais alto com estados ocupados em um sólido no zero absoluto.

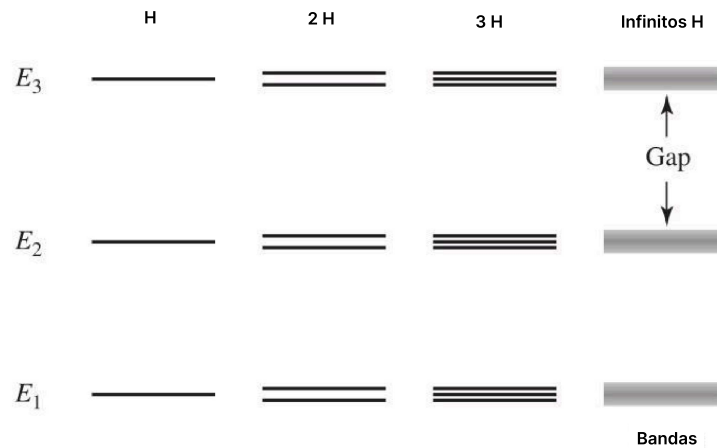


Figura 12 – Exemplificação da formação das bandas de energia.

Fonte: Adaptado de [52]

um material. O comportamento isolante ou semicondutor ocorre quando há um *band gap*. Por outro lado, o comportamento metálico ou semimetálico ocorre quando não há um *band gap*, com o nível de Fermi cortando ao menos uma banda. Exemplos de estruturas de bandas estão presentes na figura 15.

2.7.6 DENSIDADE DE ESTADOS ELETRÔNICOS

A densidade de estados (DOS, *Density of States*) é uma grandeza que mensura a quantidade de estados acessíveis para um sistema em cada nível de energia em um intervalo entre E e $E + dE$. Portanto, um valor alto de DOS em um dado intervalo de energia indica que há mais estados acessíveis para serem ocupados. Em especial, a densidade de estados parcial (PDOS, *Partial Density of States*) calcula individualmente a quantidade de estados acessíveis em um dado orbital em um intervalo de energia.

De forma similar a estrutura de bandas, a DOS revela o comportamento eletrônico do material estudado. A presença de estados no nível de Fermi indica um caráter metálico ou semimetálico. Para o caso de ausência de estados no nível de Fermi, o material pode apresentar um comportamento semicondutor ou isolante.

Além disso, a presença de estados associados a orbitais de diferentes átomos em um mesmo intervalo de energia presentes na PDOS pode sinalizar a possível interação entre esses orbitais. Essa sinalização ocorre quando a curva associada a PDOS de um dado orbital se comporta de forma análoga a de outro em um dado intervalo de energia.

2.7.7 ENERGIA DE LIGAÇÃO

Como elucidado anteriormente, grandezas baseadas na energia do sistema são fundamentais em simulações atomísticas para descrever a estabilidade. Em especial, a

energia de ligação (E_b) é utilizada para verificar o quão favorável é a adição de um átomo qualquer à superfície de um material. Ela é calculada como

$$E_b = (E_{Base+mX} - E_{Base} - mE_X)/m, \quad (2.46)$$

em que $E_{Base+mX}$, E_{Base} e E_X são as energias totais do sistema com m átomos ligados, estrutura base isolada e do átomo isolado, respectivamente.

Como exemplo, a energia de coesão do cristal de lítio é de cerca de $-1,63$ eV/átomo. Logo, para um átomo de lítio estar ligado de forma estável à superfície de um matéria qualquer, sua energia de ligação deve ser mais negativa que a energia de coesão do cristal puro. Isso indica que o átomo é mais estável ligado ao material do que em sua forma cristalina, indicando a baixa tendência à formação de aglomerados de lítio na superfície do material.

2.7.8 ENERGIAS DE ADSORÇÃO

Para o estudo do armazenamento de hidrogênio, energias são fundamentais para verificar a aplicabilidade de um material para esse fim, sendo elas a energia de adsorção consecutiva e a energia de adsorção média. A energia de adsorção consecutiva E_c estima energeticamente o quão favorável é a adsorção de uma molécula de H_2 à estrutura, sendo calculada como

$$E_c = E_{Base+nH_2} - E_{Base+(n-1)H_2} - E_{H_2}, \quad (2.47)$$

em que $E_{Base+nH_2}$, $E_{Base+(n-1)H_2}$, e E_{H_2} são as energias totais do sistema com n moléculas adsorvidas, $n - 1$ moléculas adsorvidas e da molécula de H_2 isolada, respectivamente. A energia de adsorção média E_a estima o comportamento médio da adsorção das moléculas de H_2 no sistema, sendo dada por

$$E_a = (E_{Base+nH_2} - E_{Base} - nE_{H_2})/n, \quad (2.48)$$

em que $E_{Base+nH_2}$ e E_{Base} são as energias totais do sistema com n moléculas adsorvidas e da estrutura base isolada, respectivamente.

Para estimar a aplicabilidade de um dado material ao armazenamento de hidrogênio, é comumente adotado na literatura faixas de energia de adsorção média entre $-0,1$ eV/ H_2 e $-0,4$ eV/ H_2 [53], sendo esse intervalo utilizado como critério para os resultados obtidos no estudo.

2.7.9 TEMPERATURA DE DESSORÇÃO

Como o armazenamento de moléculas de hidrogênio em materiais bidimensionais é predominantemente devido a fisissorção, uma das principais formas de desorção dessas moléculas é com o aumento da temperatura do sistema. Temperaturas de desorção (T_D) não devem ser extremamente baixas ou altas, visto que levariam a um armazenamento

ineficaz ou de difícil utilização, respectivamente. Para obter a T_D , é amplamente utilizada a equação de van't Hoff [54]

$$T_D = \frac{|E_a|}{k_B} \left[\frac{\Delta S}{R} - \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]^{-1}, \quad (2.49)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann ($8,617 \times 10^{-5}$ eV/K), ΔS é a variação da entropia na mudança da fase gasosa para a líquida ($75,44$ J/mol·K) [53, 54, 55, 56, 57], R é a constante dos gases ideais ($8,314$ J/mol·K), P é a pressão alvo e P_0 é a pressão de referência (1 atm).

2.7.10 DENSIDADE DE ARMAZENAMENTO GRAVIMÉTRICO

Para aplicações cotidianas do hidrogênio molecular como fonte de energia limpa, é necessário estimar a relação entre o peso do armazenador e do combustível. Para isso, temos a densidade de armazenamento gravimétrica, definida como

$$H_2(\text{wt}\%) = \left[\frac{nM_{H_2}}{nM_{H_2} + M_{Base}} \right] \times 100\%, \quad (2.50)$$

em que n , M_{Base} e M_{H_2} são respectivamente: número de moléculas de hidrogênio, massa atômica total da estrutura base e massa atômica da molécula de H_2 . Como exemplo, seja um sistema armazenador/hidrogênio totalizando 100 kg. Uma densidade de armazenamento gravimétrico de 10,0 wt% significa que 10% desse peso é associado ao combustível, sendo o restante referente ao material de armazenamento.

Como um critério de qualidade do material proposto para o armazenamento de hidrogênio e estimular a busca por materiais cada vez melhores para essa aplicação, o departamento de energia estadunidense (DOE, *Department of Energy*) estabeleceu como meta o valor mínimo de 5,50 wt% para o ano de 2025 e 6,50 wt% como meta final [58].

2.7.11 NÚMERO DE OCUPAÇÃO

Para investigar o número de moléculas de hidrogênio adsorvidas sob diferentes combinações de temperatura (T) e pressão (P), o número de ocupação de H_2 em ambos os sistemas decorados é avaliado utilizando a seguinte equação [59]:

$$N = \left(\sum_{n=0}^{n_{max}} n g_n \exp \left[\frac{n(\mu - E_{ads})}{k_B T} \right] \right) / \sum_{n=0}^{n_{max}} g_n \exp \left[\frac{n(\mu - E_{ads})}{k_B T} \right], \quad (2.51)$$

em que N representa o número de ocupação das moléculas de hidrogênio, n e n_{max} indicam, respectivamente, o número de moléculas de H_2 por sítio de adsorção e o número máximo de moléculas de H_2 adsorvidas em um único sítio, k_B é a constante de Boltzmann, E_{ads} é a energia média de adsorção de n moléculas de H_2 , e g_n é a degenerescência configuracional, considerada igual a 1 para a presente análise. Por fim, μ é o potencial químico como função de T e P , calculado pela seguinte expressão [60]:

$$\mu(P, T) = H^0(T) - H^0(0) - TS^0(T) + k_B T \ln \left(\frac{P}{P_0} \right), \quad (2.52)$$

em que $H^0(T)$ e $S^0(T)$ são a entalpia e a entropia do H_2 na fase gasosa a uma pressão de referência em função da temperatura, $H^0(0)$ é a entalpia a 0 K, k_B é a constante de Boltzmann e P_0 é a pressão de referência, definida como 1 atm. Os valores de entalpia e entropia para vários valores de temperatura foram obtidos através da base de dados NIST [61]. O DOE estabelece uma faixa de valores máximos e mínimos de pressão e temperatura para aplicações práticas, sendo eles de 5-12 atm para a pressão e 228-358 K para a temperatura [58].

3 METODOLOGIA

3.1 PARÂMETROS DE CÁLCULO

O estudo de materiais e suas diversas aplicações por meio de simulações atomísticas tem como sua principal base a reprodutibilidade dos cálculos apresentados. Portanto, a descrição dos parâmetros utilizados para a realização de um estudo é fundamental. Com isso, nesta seção são descritos os parâmetros utilizados para a realização do estudo através do código SIESTA¹. Os parâmetros necessários para as simulações são: (i) Funcional de troca e correlação; (ii) Precisão da base numérica; (iii) Pseudopotenciais; (iv) Critérios de convergência para o SCF e forças interatômicas; (v) termostato para as dinâmicas moleculares, (vi) Número de pontos k e valor do parâmetro *MeshCutoff*.

O funcional de troca e correlação GGA Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) [62] foi adotado para o estudo. Sua escolha se dá pelo fato de ser um funcional consolidado, amplamente utilizado em estudos relacionados a caracterização estrutural de materiais cristalinos e suas aplicações a produção e armazenamento de energia. Em conjunto, a dispersão de Grimme D3 com amortecimento de Becke-Johnson [63] foi utilizada para garantir a descrição correta de interações não ligadas, fundamentais para o armazenamento de hidrogênio via adsorção.

A precisão da numérica escolhida para representar os orbitais atômicos foi a dupla zeta com polarização (DZP, *Double Zeta plus Polarization*), implementada no código SIESTA. Sua precisão é suficiente para a maioria dos cálculos envolvendo otimização de geometrias, como mostrado em [64]. Ademais, não foram utilizadas as correções de erro de superposição de conjunto de bases (BSSE - *Basis Set Superposition Error*) e energia de ponto zero (ZPE - *Zero Point Energy*).

Os pseudopotenciais adotados para o estudo foram os escalares-relativísticos de norma-conservada presentes na base de dados *PseudoDojo* [65], utilizando o formato PSML [66]. Os pseudopotenciais presentes na base de dados foram submetidos a um processo de curadoria, garantindo sua transferibilidade.

Os critérios de convergência adotados para a matriz densidade ao longo dos ciclos de otimização da densidade eletrônica e para forças interatômicas foram de 1×10^{-6} e 0,01 eV/Å, respectivamente. Além disso, foi adotado um vácuo de 30 Å ao longo da direção z para evitar interações entre imagens periódicas do sistema.

O termostato utilizado para realizar as dinâmicas moleculares de Born-Oppenheimer realizadas ao longo do trabalho foi o termostato de Nosé, referente ao *ensemble* NVT, como implementado pelo código SIESTA.

O número de pontos k e O valor de *MeshCutoff* devem ser escolhidos de forma

¹ A versão utilizada foi a 5.0.0.

individual para cada sistema estudado, sendo necessária realização de estudos de sua convergência em relação à energia total do sistema. O estudo da sua convergência foi realizado da seguinte forma: Para o número de pontos k , a simulação foi preparada com todos os parâmetros descritos anteriormente, mantendo fixo o valor de 300 Ry para o parâmetro *MeshCutoff*. Em seguida, o número ideal de pontos k foi mantido fixo e o parâmetro *MeshCutoff* foi variado. Durante o cálculo, a rede foi mantida fixa e os átomos livres. Para uma melhor fluidez do texto, os resultados referentes a convergência estão presentes juntamente aos resultados das estruturas estudadas (figuras 16 e 27).

3.2 BENCHMARKING DO PROGRAMA SIESTA

Para verificar o funcionamento do código SIESTA, funcional escolhido, parâmetros de convergência e os pseudopotenciais obtidos por meio do repositório *PseudoDojo* [65], foi realizado um estudo das propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas de dois materiais bidimensionais amplamente estudados na literatura: o grafeno e o nitreto de boro hexagonal (h-BN). Para esse breve estudo, o número de pontos k foi mantido fixo em $20 \times 20 \times 1$ e o parâmetro *MeshCutoff* em 300 Ry. Ademais foi definida uma região de vácuo de 30 Å ao longo do eixo z para evitar interações com imagens periódicas.

MORFOLOGIA

Inicialmente, devemos verificar o comportamento das propriedades geométricas das estruturas. As figuras 13a e 13b apresentam as estruturas otimizadas de grafeno e h-BN, respectivamente, com células unitárias de simetria hexagonal. O valor calculado para a constante de rede foi de 2,493 Å para o grafeno e 2,524 Å para o h-BN, concordando com valores reportados na literatura [67]. Os comprimentos de ligação para ligações C-C e B-N calculadas foram 1,439 Å e 1,458 Å, respectivamente.

PROPRIEDADES MECÂNICAS

Buscando validar a abordagem de energia-tensão, definida pelas equações (2.39) e (2.40), calculamos as constantes elásticas C_{ij} para o grafeno e h-BN. Para uma simplificação nos cálculos, foram utilizadas células unitárias retangulares construídas de tal forma que as direções *Armchair* e *ZigZag* se posicionassem paralelamente as direções definidas pelos vetores de rede, como mostrado nas figuras 13c e 13d [68]. Para a obtenção dos vários valores de energia em função da deformação, foram aplicadas deformações lineares consecutivas de $\pm 0,5\%$ nas direções dos vetores de rede, com um máximo de $\pm 2,0\%$ e analogamente deformações de cisalhamento com o mesmo passo e valor máximo para a obtenção da constante C_{44} . Os valores obtidos estão presentes na tabela 1.

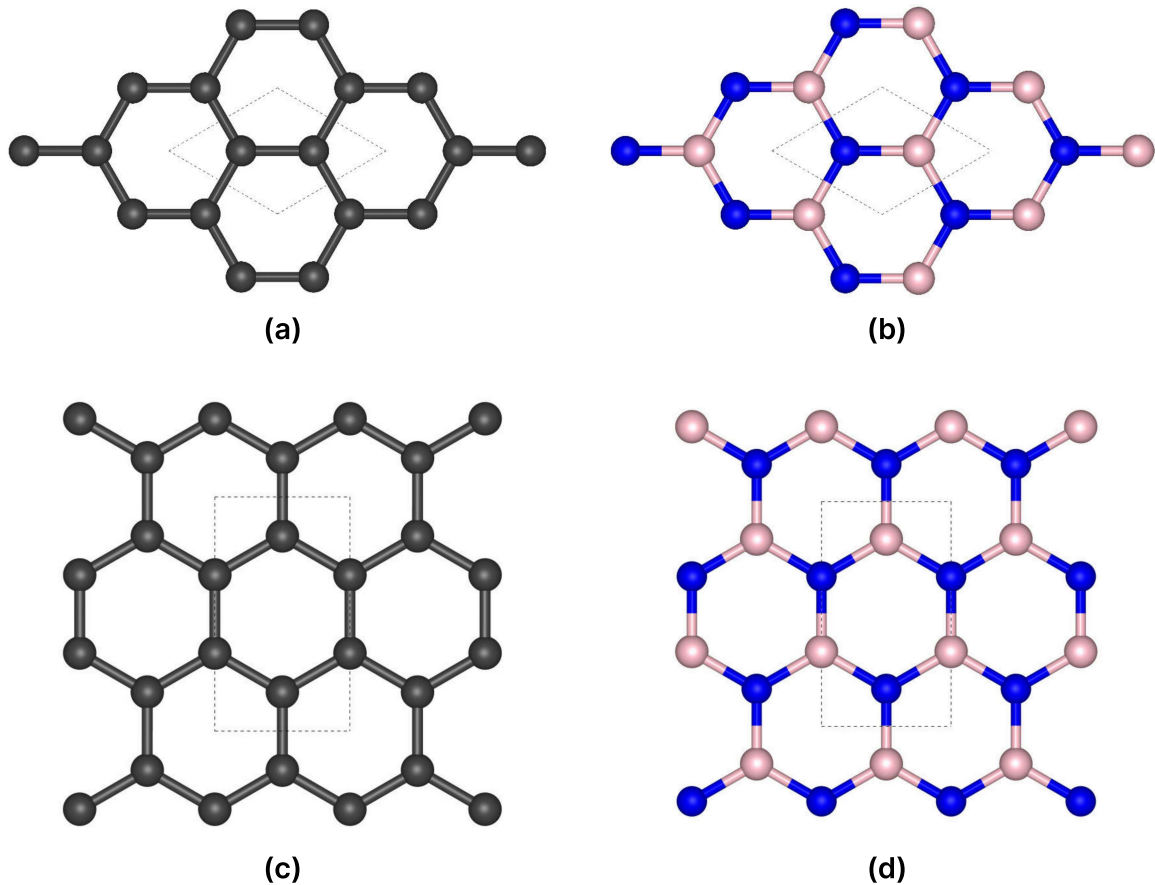


Figura 13 – Supercélulas otimizadas de grafeno e h-BN, com célula unitária demarcada no centro. (a) e (b) células unitárias hexagonais, (c) e (d) células unitárias retangulares para o cálculo de propriedades mecânicas.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

Tabela 1 – Constantes elásticas C_{ij} (N/m) calculadas para as monocamadas de grafeno e h-BN.

	C_{11}	C_{22}	C_{12}	C_{44}	$(C_{11} - C_{12})/2$
Grafeno	352,39	352,12	69,64	139,66	141,38
h-BN	289,47	289,97	63,49	112,65	113,00

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

As constantes elásticas calculadas concordam com valores presentes na literatura, obtidos através de abordagens de energia-tensão ou estresse-tensão [48, 50, 67, 69]. Além disso, a simetria hexagonal presente no grafeno e h-BN garante que $C_{11} = C_{22}$ e $C_{44} = (C_{11} - C_{12})/2$. Os resultados obtidos concordam com as relações de simetria, com os valores de C_{11} e C_{22} apresentando diferenças menores que 1 N/m e o valor calculado para a constante elástica C_{44} através do ajuste da equação (2.40) apresenta variações menores que

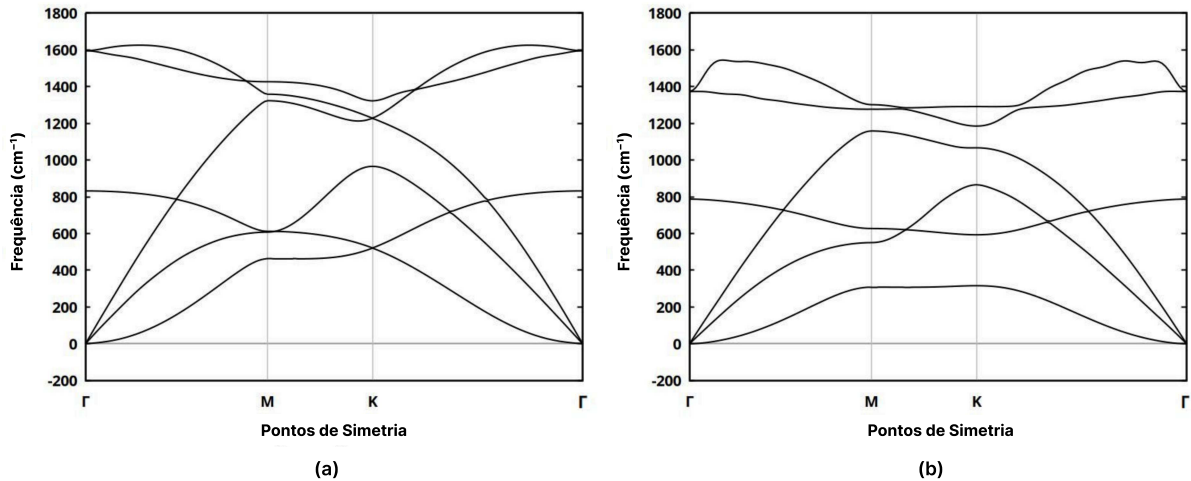


Figura 14 – Estrutura de bandas de fônons calculada para as monocamadas de (a) grafeno e (b) h-BN com a ferramenta VIBRA presente no código SIESTA. Foi utilizada uma supercélula $17 \times 17 \times 1$ para o cálculo. O caminho de alta simetria utilizado foi: $\Gamma (0,0) - M (1/2,1/2) - K (2/3,1/3) - \Gamma (0,0)$.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

2 N/m em relação ao obtido pela relação de simetria. Os resultados indicam a consistência do programa e método escolhido para o cálculo de propriedades elásticas.

DISPERSÃO DE FÔNONS

Para verificar a validade da geometria obtida com o cálculo de otimização, foram calculadas a estrutura de bandas de fônons para as monocamadas de grafeno e h-BN, como mostrado na figura 14. Ausência de bandas negativas é observada para ambas as monocamadas, indicando a estabilidade da geometria calculada. Além disso, as curvas de dispersão e sua distribuição estão em concordância com resultados reportados na literatura [50, 70].

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

A estrutura eletrônica de bandas e a densidade de estados (DOS) para as monocamadas de grafeno e h-BN estão presentes na figura 15. Para o grafeno, podemos observar o conhecido cone de Dirac presente no ponto de alta simetria K, representando seu comportamento de semicondutor de *gap* nulo, amplamente reportado na literatura [71]. Para a monocamada de h-BN, seu comportamento isolante pode ser observado, apresentando um *band gap* direto de 4,54 eV no ponto de alta simetria K, concordando com valores reportados para cálculos GGA-PBE [72].

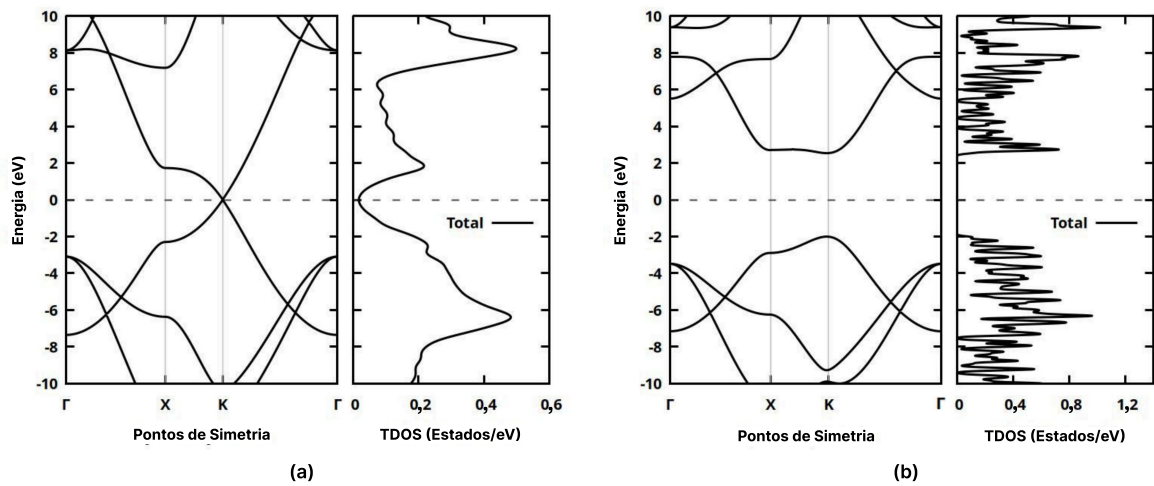


Figura 15 – Estrutura eletrônica de bandas e densidade total de estados (TDOS, *Total Density of States*) para as estruturas de (a) grafeno e (b) h-BN. As curvas são deslocadas de forma que o nível de Fermi E_f esteja em zero. O caminho de alta simetria utilizado foi: Γ (0,0) - M (1/2,1/2) - K (2/3,1/3) - Γ (0,0).

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o objetivo de buscar materiais bidimensionais com características favoráveis para o armazenamento de hidrogênio, este trabalho explora o armazenamento de hidrogênio em dois materiais bidimensionais, sendo eles o NetY-B₄N₆, proposto e caracterizado neste estudo [73] e o *Dodecanophene*, recentemente proposto por Lima et al. [74]. Após a apresentação de seus resultados individuais, buscamos realizar uma breve comparação entre ambos a fim de destacar as vantagens de cada material em relação ao armazenamento de hidrogênio.

4.1 UM NOVO MATERIAL 2D: NetY-B₄N₆

Dentre os diversos materiais bidimensionais teoricamente propostos nos últimos anos, destacam-se aqueles baseados em carbono como *Irida-graphene* [75], *Sun-graphyne* [76], Net-(Y,C,W) [77, 78, 79], entre vários outros. Buscando uma relação similar a observada entre grafeno e h-BN, estudos recentes têm se voltado para os seus análogos compostos por átomos de boro e nitrogênio, como *Irida-BN* [80], *Sun-BNyne* [81], *BN-biphenylene* [82], os quais emergem como materiais complementares aos compostos exclusivamente carbono, abrindo novas possibilidades de aplicação a produção e armazenamento de energias renováveis.

Motivado por esses avanços recentes, este estudo propõe um novo material bidimensional, denominado NetY-B₄N₆, análogo à sua contraparte composta por átomos de carbono, Net-Y. O novo material foi teoricamente desenvolvido e caracterizado. Além disso, sua aplicabilidade ao armazenamento de hidrogênio também foi investigada [73].

4.1.1 PONTOS-K E MESH CUTOFF

Inicialmente, para garantir uma boa relação entre precisão e tempo de simulação, um estudo da convergência da energia total do sistema em função do número de pontos-k e valor do parâmetro *MeshCutoff* foi realizado. Os resultados estão presentes na figura 16. Em relação à rede de pontos-k utilizada, a energia total do sistema apresenta variações com uma rede de $20 \times 20 \times 1$ para a célula unitária e de $5 \times 5 \times 1$ para a supercélula $2 \times 2 \times 1$. Para o parâmetro *MeshCutoff*, a energia total do sistema deixa de apresentar variações expressivas a partir de 300 Ry para ambas as células. Portanto, esses foram os valores adotados para as simulações.

Em especial, cálculos relacionados a propriedades eletrônicas utilizando a supercélula $2 \times 2 \times$ também utilizaram uma rede de $20 \times 20 \times 1$ para garantir uma melhor descrição. Cálculos associados a estrutura de bandas de fônons utilizaram uma supercélula $5 \times 5 \times 1$ e foram realizadas apenas sobre o ponto Γ . Já os cálculos de dinâmica molecular utilizaram uma supercélula $2 \times 2 \times 1$ e foram também realizados apenas sobre o ponto Γ .

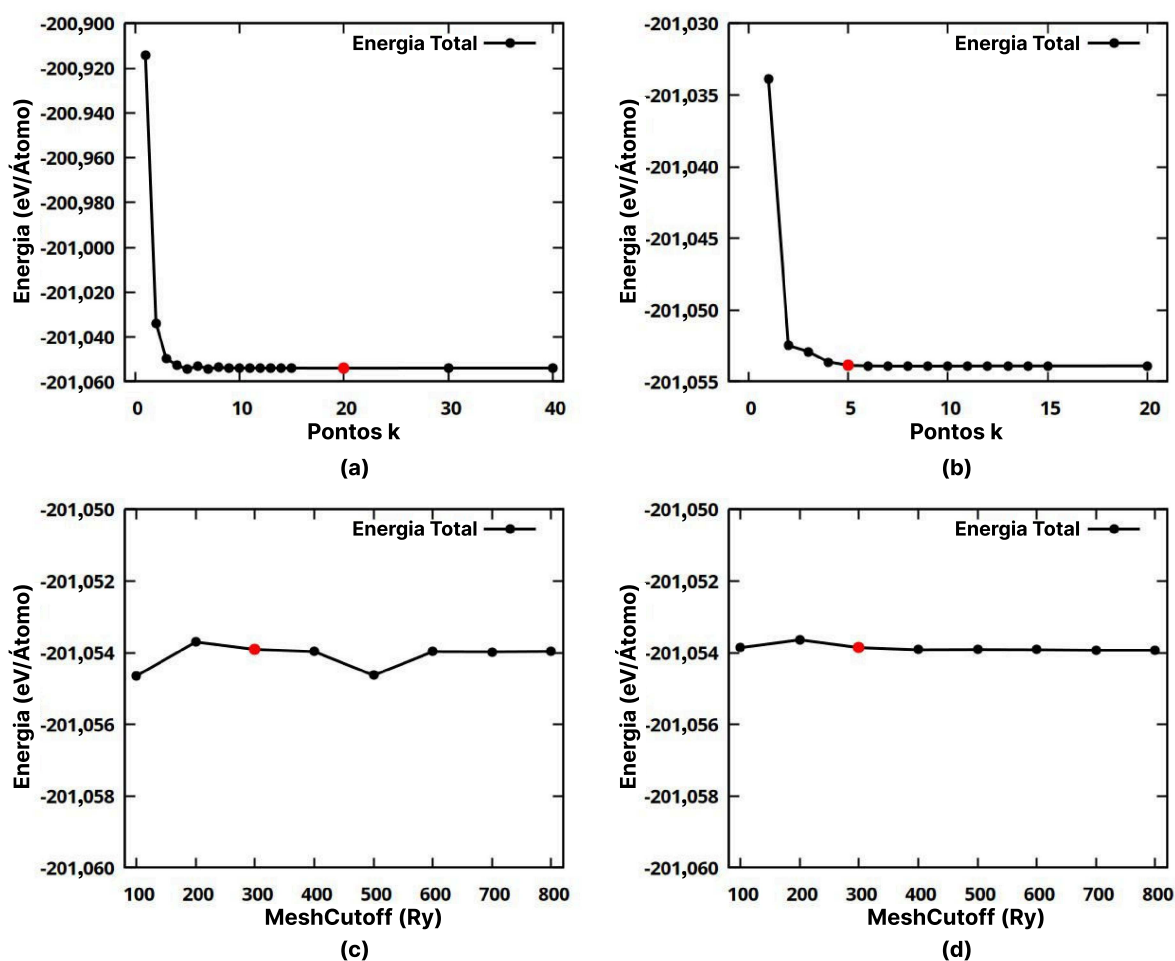


Figura 16 – Comportamento da energia total do sistema em função do número de pontos k e do parâmetro $MeshCutoff$ para a (a,c) célula unitária e (b,d) supercélula de NetY-B₄N₆.

4.1.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

MORFOLOGIA

A figura 17 mostra uma supercélula de NetY-B₄N₆ otimizada, constantes de rede e comprimentos de ligação calculados, e todos os possíveis sítios independentes para a adsorção de moléculas de H₂. A célula unitária que representa a monocamada é constituída por 10 átomos, onde 4 são de boro (B) e seis são de nitrogênio (N). É notável que a nova composição por átomos de boro e nitrogênio preserva os anéis de 4, 6 e 8 átomos encontrados na monocamada de Net-Y constituída por átomos de carbono (NetY-C). Além disso, a distribuição dos átomos de boro e nitrogênio na célula unitária preserva a simetria de três átomos não equivalentes encontrada no NetY-C, sendo os marcados em vermelho na figura 17. Os comprimentos de ligação variaram entre 1,40 Å para a ligação N-N no anel composto por quatro átomos e 1,69 Å na ligação B-N presente entre os anéis de 6 e 8 átomos.

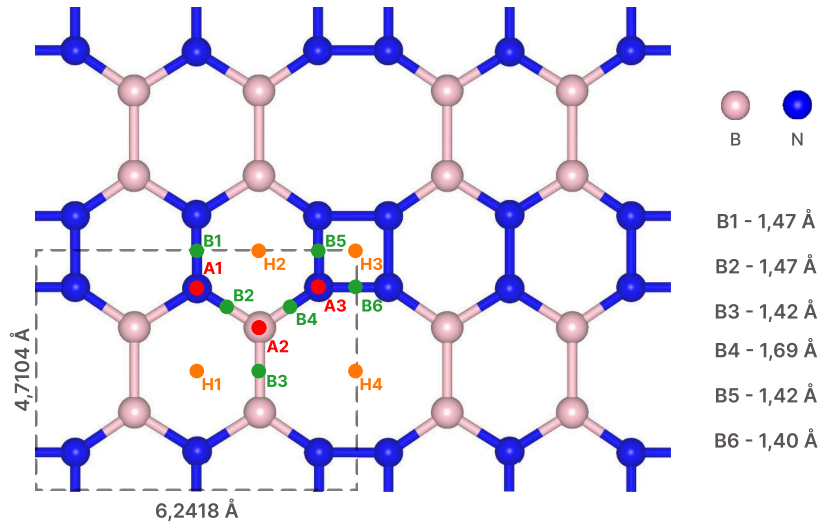


Figura 17 – Supercélula otimizada de NetY-B₄N₆, juntamente com os possíveis sítios de adsorção. A célula unitária, constantes de rede e comprimentos de ligação estão destacados em cinza. Os possíveis sítios de adsorção sobre átomos, ligações e buracos na superfície da monocamada de NetY-B₄N₆ estão sinalizados em vermelho, verde e laranja, respectivamente.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

ESTABILIDADE MECÂNICA E DINÂMICA

A energia de coesão para a monocamada de NetY-B₄N₆, calculada a partir da equação (2.35) é de $-8,0466$ eV/átomo, indicando a estabilidade energética da monocamada.

A fim de verificar a estabilidade mecânica, a dispersão de fônons foi calculada, como mostra a figura 18a. Podemos observar a ausência de bandas negativas, indicando a estabilidade mecânica da monocamada. Além disso, a maior frequência vibracional observada foi de aproximadamente 1500 cm^{-1} , nas proximidades do ponto de alta simetria Y e entre os pontos K e X.

Para compreender a resistência elástica da monocamada de NetY-B₄N₆, foram calculadas as constantes elásticas por meio de uma aproximação de energia-tensão, presentes na tabela 2. Além disso, através das equações (2.43) e (2.45) foram calculados o módulo de Young ($Y(\theta)$) e o coeficiente de Poisson ($\nu(\theta)$) no plano, respectivamente, presentes nas figuras 18b e 18c. Os valores calculados para as constantes elásticas satisfazem o critério de Born-Huang para uma rede retangular, como estabelece a equação (2.41). Ao longo das direções dos eixos x e y , os valores do módulo de Young e do coeficiente de Poisson são $Y_x = 189,91\text{ N/m}$, $Y_y = 252,74\text{ N/m}$, $\nu_x = 0,191$ e $\nu_y = 0,255$, respectivamente. Esses valores indicam que a monocamada de NetY-B₄N₆ apresenta maior resistência mecânica na direção perpendicular às cadeias de nitrogênio presentes na estrutura, com uma diferença de $62,83\text{ N/m}$ em relação à direção paralela.

Em comparação com o NetY-C, o módulo de Young no plano da monocamada de

Tabela 2 – Constantes elásticas calculadas C_{ij} (N/m) e valores máximos obtidos para o módulo de Young Y (N/m) e coeficiente de Poisson ν .

C_{11}	C_{22}	C_{12}	C_{44}	Y_{MAX}	ν_{MAX}
265,69	199,64	50,86	66,93	252,74	0,35

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

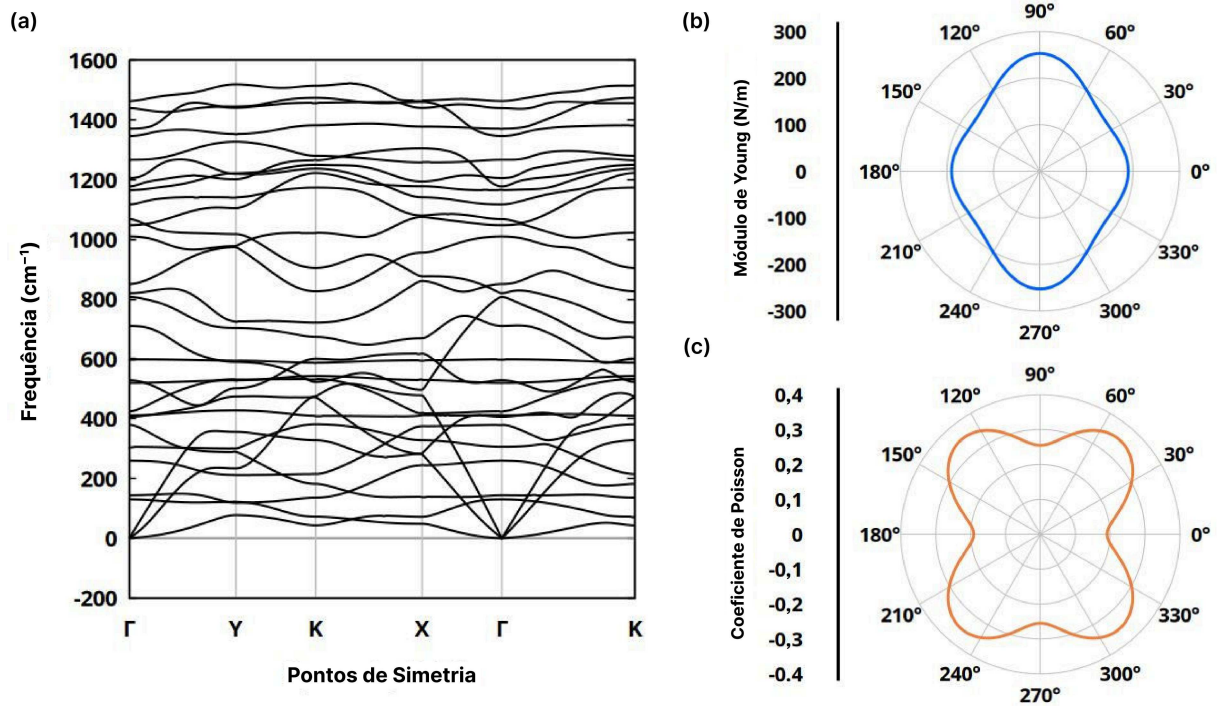


Figura 18 – (a) Estrutura de bandas de fônons calculada para o NetY-B₄N₆. (b) e (c) módulo de Young e coeficiente de Poisson no plano, respectivamente.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

NetY-B₄N₆ exibe anisotropia inversa, uma vez que a direção mais resistente do NetY-C é paralela à direção do eixo x (318,88 N/m). Por outro lado, a monocamada de NetY-B₄N₆ apresenta valores semelhantes para o coeficiente de Poisson nas direções x e y quando comparados aos calculados para o NetY-C, sendo eles $\nu_x = 0,199$ e $\nu_y = 0,212$, respectivamente [77].

Além disso, o módulo de Young no plano apresenta um comportamento mais estável quando comparado aos valores obtidos para o NetY-B₅N₅ [83], sugerindo que a substituição de um átomo de boro por um átomo de nitrogênio e a distribuição simétrica resultam em uma resposta de força aprimorada ao longo do material.

Para investigar a estabilidade térmica da monocamada, foram realizadas simulações de dinâmica molecular durante um intervalo de 20 ps com devida termalização nas

temperaturas de 300 K, 600 K e 1000 K. Os resultados referentes ao comportamento da energia total por átomo e temperatura em função do tempo de simulação e o estado final das estruturas estão presentes na figura 19. Podemos observar que a energia total apresentou um comportamento estável ao longo da simulação. Além disso, em todas as temperaturas estudadas, o estado final da estrutura após a simulação não apresentou quebras ou deformações significantes, indicando a estabilidade térmica da monocamada de NetY-B₄N₆.

Com isso, os resultados referentes à dispersão de fônons, constantes elásticas e dinâmica molecular indicam teoricamente a estabilidade mecânica e dinâmica da monocamada de NetY-B₄N₆.

ESTRUTURA ELETRÔNICA

A densidade de estados parcial (PDOS, *Partial Density of States*) e a estrutura eletrônicas de bandas estão presentes na figura 20a. A figura 20b mostra a função de localização eletrônica no plano (ELF, *Electron Localization Function*), enquanto as figuras 20c e 20d exibem os orbitais cristalinos de mais alta energia ocupado (HOCO, *Highest Occupied Crystal Orbital*) e de mais baixa energia não ocupado (LUCO, *Lowest Unoccupied Crystal Orbital*), respectivamente.

A presença de estados no nível de Fermi observada no gráfico de PDOS indica um comportamento metálico para a monocamada de NetY-B₄N₆. Esse comportamento eletrônico ocorre devido à maior concentração de átomos de nitrogênio, conforme também observado em outros materiais bidimensionais da forma B_XN_Y, como reportado em [84, 85]. Além disso, observa-se que as bandas de valência e de condução se encontram em dois pontos próximos ao ponto de alta simetria X.

No intervalo considerado, o gráfico de PDOS mostra que a maior contribuição para os estados é essencialmente associada aos átomos de nitrogênio, exceto na região entre -3 e -1 eV, onde os estados associados aos átomos de boro tornam-se dominantes. Esse comportamento é confirmado pelas representações de HOCO e LUCO, que mostram uma clara acumulação ao redor dos átomos de boro no gráfico referente ao LUCO.

Além disso, o gráfico de ELF apresenta valores próximos de 1,0 (região vermelha) nas ligações N–N e B–N, com maior intensidade próxima aos átomos de nitrogênio. Já para as ligações B–B, o ELF mostra valores próximos de 0,5 (região verde), indicando elétrons menos localizados nas proximidades dos átomos de boro. Esse comportamento também é encontrado em materiais bidimensionais de composição semelhante, como o B₄N₄ [54].

Por fim, para verificar a distribuição de cargas dentre os átomos que compõem a monocamada, foram calculadas as populações de cargas de Hirshfeld e Bader, com resultados completos presentes na tabela A1 no apêndice A. A análise de cargas de

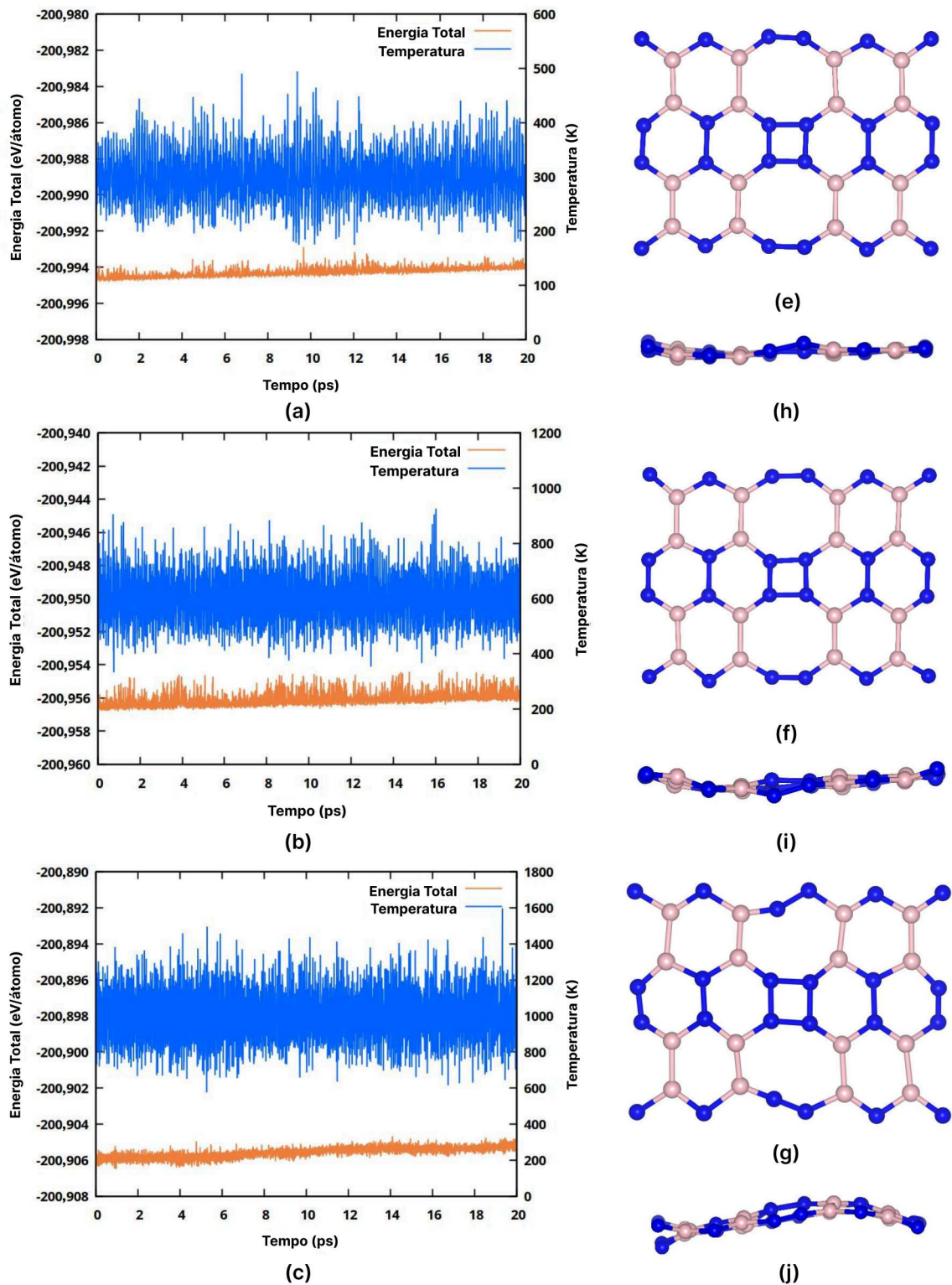


Figura 19 – Evolução temporal da energia total por átomo e temperatura para as temperaturas de (a) 300 K, (b) 600 K e (c) 1000 K durante 20 ps de simulação. Vista superior e lateral da monocamada após 20 ps de simulação nas temperaturas de (e,h) 300 K, (f,i) 600 K e (g,j) 1000 K.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

Hirshfeld para a monocamada de NetY-B₄N₆ mostra uma depleção média de carga de 0,012 |e| em todos os átomos de boro e em alguns átomos de nitrogênio. Os átomos de nitrogênio que apresentam acúmulo de carga, com valor médio de 0,059 |e|, são aqueles identificados como A1 na figura 17. A análise de cargas de Bader concorda com o comportamento observado na análise de Hirshfeld, porém, indica uma transferência de carga maior entre os átomos de boro e nitrogênio, chegando a um máximo de 1,05 |e| em módulo.

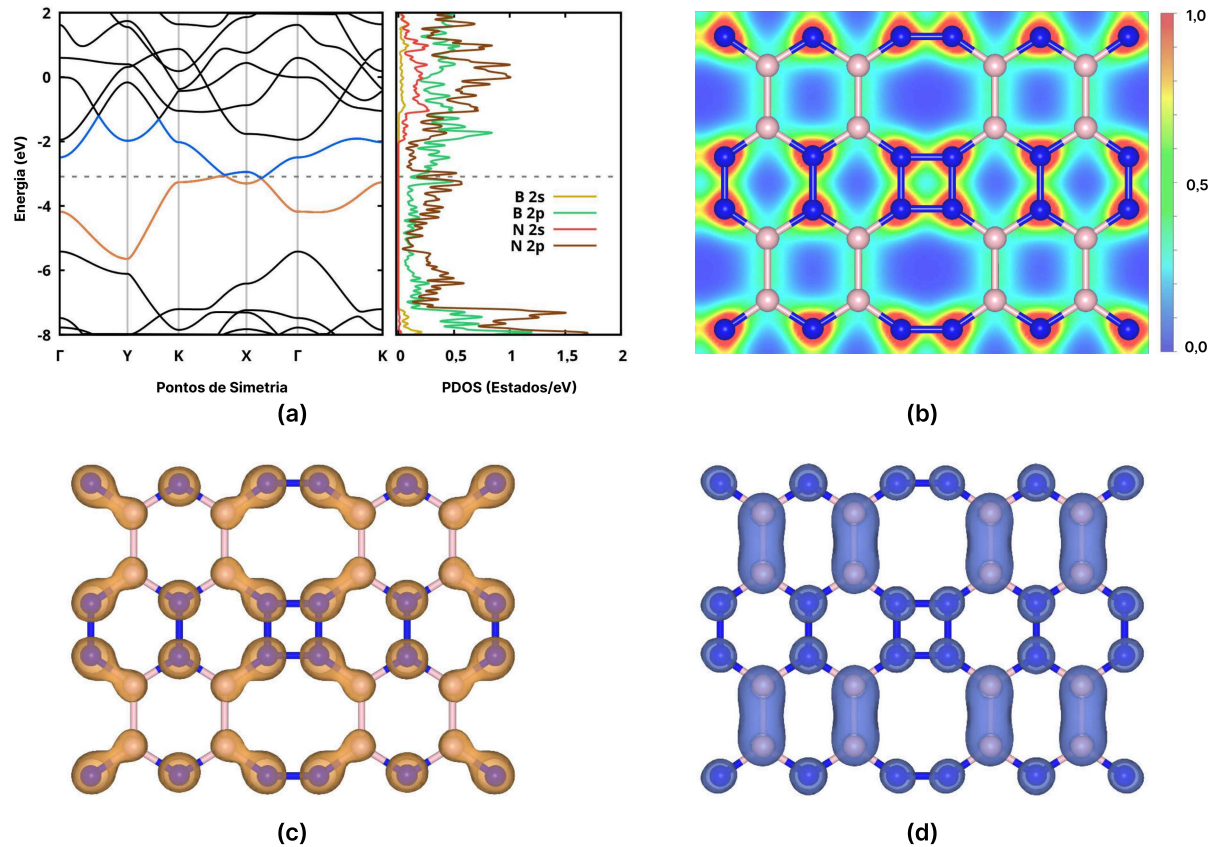


Figura 20 – (a) Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados parcial (PDOS) para a monocamada de NetY-B₄N₆. A banda de valência e de condução estão representadas em laranja e azul respectivamente. (b) Função de localização eletrônica no plano (ELF), representação dos orbitais cristalinos (c) HOCO e (d) LUCO, com valor de 0,003 para o parâmetro de *isosurface*. O caminho utilizado ao longo dos pontos de alta simetria foi: $\Gamma = (0,0)$ para $Y = (0,1/2)$ para $K = (1/2,1/2)$ para $X = (1/2,0)$ para $\Gamma = (0,0)$ para $K = (1/2,1/2)$.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

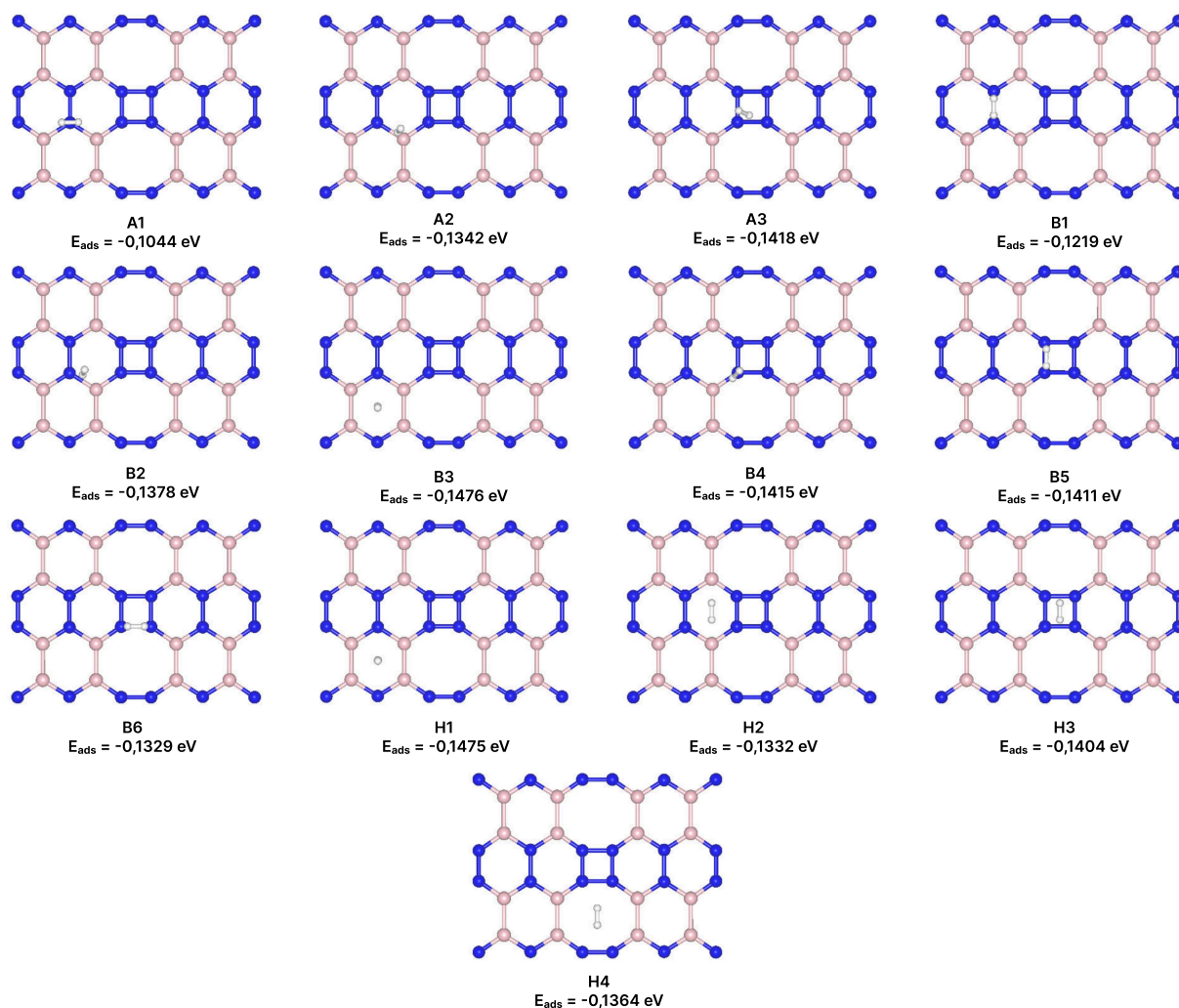


Figura 21 – Energia de adsorção e estado final após a otimização associado a todos os possíveis sítios de adsorção considerados para o processo de armazenamento.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

4.1.3 ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

ADSORÇÃO DE H_2 NA MONOCAMADA DE $NetY-B_4N_6$

Com o objetivo principal de utilizar o $NetY-B_4N_6$ para o armazenamento de H_2 , inicialmente verificamos o desempenho de cada possível sítio de adsorção, conforme mostrado anteriormente na figura 17. Os resultados estão presentes na figura 21. Os sítios H1 a H4 preservam a posição inicial da molécula de H_2 acima do respectivo sítio de adsorção. A partir desse resultado, definimos que o processo de adsorção deve ocorrer nos sítios posicionados sobre os buracos inerentes da monocamada de $NetY-B_4N_6$, adicionando as moléculas de H_2 de forma sequencial, uma por vez.

Inicialmente, a adsorção ocorreu no sítio H1 e em suas posições equivalentes na supercélula $2 \times 2 \times 1$, resultando em quatro moléculas de hidrogênio adsorvidas, em

uma conformação vertical, conforme mostrado na figura 22a, levando a uma energia de adsorção média de $-0,145$ eV/H₂. Realizando a adsorção de forma semelhante para o sítio H4, a energia de adsorção média alcança o valor de $-0,172$ eV/H₂ para o sistema com oito moléculas de H₂ adsorvidas sobre a monocamada (figura 22b). Para o sítio H2, a supercélula $2 \times 2 \times 1$ apresenta oito sítios equivalentes (figuras 22c e 22d), resultando em um total de dezesseis moléculas de H₂ adsorvidas sobre a monocamada, com uma altura média de $2,47$ Å e energia de adsorção média de $-0,180$ eV/H₂. Com a adsorção da décima sétima molécula de H₂ sobre a superfície da monocamada de NetY-B₄N₆, a energia de adsorção consecutiva calculada foi de $-0,100$ eV, indicando uma adsorção fraca. As figuras 22e e 22f corroboram esse resultado, mostrando que essa molécula está a uma altura de $4,76$ Å em relação à superfície da monocamada, uma altura maior em comparação com a média de $2,47$ Å observada para o sistema com dezesseis moléculas de H₂ adsorvidas. Portanto, a supercélula $2 \times 2 \times 1$ de NetY-B₄N₆ pode adsorver até 16 moléculas de H₂ em um único lado, resultando em uma densidade de armazenamento gravimétrico de $5,96$ wt%.

Visando aumentar a capacidade de armazenamento da monocamada de NetY-B₄N₆, adicionamos as de moléculas de hidrogênio no lado oposto da monocamada uma a uma, seguindo a mesma ordem inicial, totalizando 32 moléculas de H₂ adsorvidas (figuras 22g e 22h), com energia de adsorção média de $-0,180$ eV/H₂ e densidade de armazenamento gravimétrico de $11,26$ wt%, ultrapassando a meta de $5,50$ wt% para 2025 e o valor final de $6,50$ wt% estabelecido pelo DOE. Os valores calculados para as etapas intermediárias estão presentes na tabela 3.

Tabela 3 – Energia de adsorção consecutiva (E_c) e média (E_a), temperatura de dessorção (T_D) e densidade de armazenamento gravimétrico (wt%) em função do número de moléculas de H₂ adsorvidas na monocamada de NetY-B₄N₆.

nH_2	E_c (eV)	E_a (eV/H ₂)	$T_{D-1 \text{ atm}}$ (K)	wt%
4	$-0,145$	$-0,145$	185,55	1,56
8	$-0,197$	$-0,172$	219,45	3,07
12	$-0,212$	$-0,184$	235,31	4,54
16	$-0,179$	$-0,180$	230,74	5,96
20	$-0,143$	$-0,173$	221,08	7,34
24	$-0,196$	$-0,177$	225,99	8,68
28	$-0,215$	$-0,182$	232,27	9,98
32	$-0,179$	$-0,180$	230,41	11,26

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

INTERAÇÃO DAS MOLÉCULAS DE H₂ COM A MONOCAMADA

Para buscar compreender o principal mecanismo de interação entre as moléculas de hidrogênio e a monocamada de NetY-B₄N₆, a densidade de estados parcial calculada

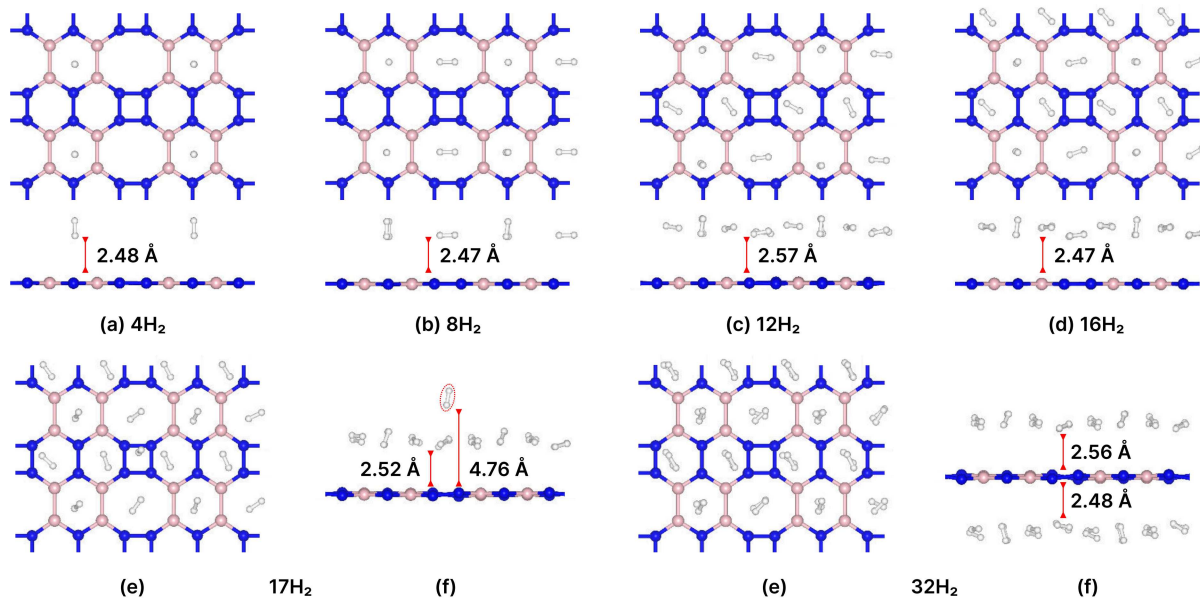


Figura 22 – Vista superior e lateral de (a) 4, (b) 8, (c) 12 e (d) 16 moléculas de H_2 adsorvidas em um único lado da monocamada de NetY- B_4N_6 . Vista (e) superior e (f) lateral de 17 moléculas de H_2 adsorvidas em um único lado. Vista (g) superior e (h) lateral de 16 moléculas de H_2 adsorvidas em ambos os lados, totalizando 32 moléculas de H_2 adsorvidas. As alturas das moléculas em relação à monocamada apresentadas são os valores médios das alturas das moléculas de hidrogênio em relação à monocamada.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

para as monocamadas com 16 e 32 moléculas de H_2 adsorvidas estão presentes nas figuras 23a e 23b, respectivamente. Os gráficos mostram a presença de estados $H(1s)$ entre -12 eV e -9 eV, e entre 0 eV e 4 eV, aproximadamente. Além disso, a análise revelou a ausência aparente de sobreposição entre os orbitais $H(1s)$ e os orbitais $B(2p)$ e $N(2p)$ da monocamada, indicando que não ocorre interação entre os orbitais. Adicionalmente, a adição das moléculas de H_2 produz apenas pequenas variações nos orbitais $2p$ da monocamada, em torno de -9 eV e -8 eV, o que é consistente com a ausência de interação dos orbitais.

Além disso, segundo a análise de cargas de Hirshfeld, a adição de 16 moléculas de H_2 mostra um pequeno acúmulo de cargas nos átomos de hidrogênio, com valor máximo de $0,021 |e|$. Já na monocamada de NetY- B_4N_6 é observada uma depleção média de $0,025 |e|$ nos átomos de boro e nitrogênio. Os átomos da monocamada que inicialmente apresentavam acúmulo de carga exibem uma depleção média de $0,004 |e|$. Para a monocamada com 32 moléculas de H_2 adsorvidas, o acúmulo de carga nos átomos de hidrogênio atinge um máximo de $0,023 |e|$, enquanto os átomos de boro e nitrogênio da monocamada apresentam uma depleção média de carga de $0,032 |e|$.

Ademais, a análise de cargas de Bader apresenta boa concordância com o com-

portamento observado na análise de cargas de Hirshfeld em relação à transferência de cargas entre a monocamada e as moléculas de H_2 adsorvidas. Com 32 moléculas de H_2 adsorvidas, a análise de Bader mostra novamente uma transferência mínima de carga entre as moléculas de hidrogênio e a monocamada. A tabela comparativa de ambos os métodos está presente nas tabelas A2 e A3 do apêndice A. Assim, os resultados indicam uma transferência mínima de cargas entre a monocamada de NetY- B_4N_6 e as moléculas de hidrogênio durante o processo de adsorção.

Para aprofundar o estudo referente ao mecanismo de interação, empregamos o método do gradiente de densidade reduzida (RDG), uma abordagem comumente utilizada para caracterizar interações não covalentes em processos de adsorção. Os resultados para a monocamada de NetY- B_4N_6 com 32 moléculas de H_2 adsorvidas estão presentes nas figuras 23c e 23d. A coloração esverdeada observada entre as moléculas de H_2 e a monocamada indica interações de van der Waals, confirmando este como o principal mecanismo de interação entre as moléculas e a monocamada. Além disso, as interações entre as moléculas de H_2 indicam a presença de efeitos cooperativos fracos durante a adsorção.

Para ilustrar a transferência de cargas entre a monocamada e as moléculas de H_2 adsorvidas, foi calculada a diferença na densidade de carga (CDD, *Charge Density Difference*), presente na figura 24. O acúmulo e a depleção de cargas são representados pelas cores amarelo e ciano, respectivamente. O gráfico de CDD mostra de forma clara uma pequena transferência de cargas entre a monocamada de NetY- B_4N_6 e as moléculas de hidrogênio, com um pequeno acúmulo localizado acima das moléculas de H_2 em relação à monocamada. Além disso, o gráfico de CDD evidencia a quase ausência de depleção decorrente da transferência de carga nos átomos de nitrogênio que apresentavam acúmulo de carga antes da adsorção. O gráfico mostra apenas pequenas variações de carga, estando em boa concordância com as análises de Bader e Hirshfeld.

4.1.4 PROCESSO DE DESSORÇÃO

Como apresentado na tabela 3, a temperatura de dessorção varia de 185,55 K a 232,27 K sob uma pressão de 1 atm. Para verificar a influência da pressão sobre a temperatura de dessorção, foi calculado o seu valor em um intervalo de pressões de 1 atm a 15 atm, com o objetivo de estudar o seu comportamento em um cenário semelhante ao de tanques de armazenamento de baixa pressão. A figura 25 mostra os valores médios, máximos e mínimos de T_D calculados para cada valor de pressão dentro desse intervalo. O gráfico mostra um aumento perceptível da temperatura de dessorção com o aumento da pressão. Além disso, a pressão mínima necessária para que as moléculas de hidrogênio atinjam a dessorção em temperatura ambiente é de 7 atm para o valor máximo calculado de T_D e de 11 atm para o valor médio. Assim, a monocamada de NetY- B_4N_6 se mostra capaz de manter moléculas de hidrogênio adsorvidas em temperatura ambiente com uma pequena pressão aplicada.

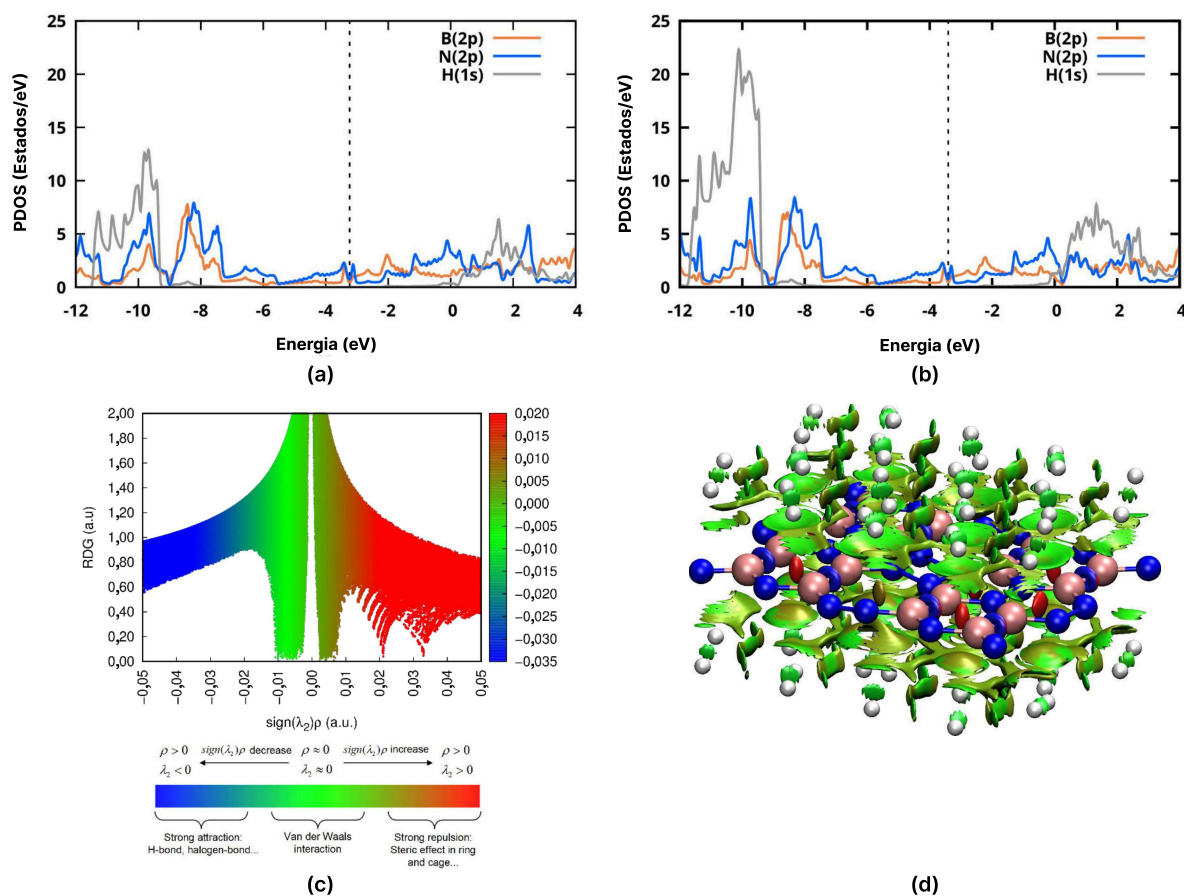


Figura 23 – (a) e (b) Densidade de estados parcial (PDOS) para a monocamada de NetY-B₄N₆ com 16 e 32 moléculas de H₂ adsorvidas, respectivamente. A linha pontilhada representa a energia do nível de Fermi. (c) gráfico do gradiente de densidade reduzido e (d) *isosurface* do sistema com 32 moléculas de H₂ adsorvidas sobre a monocamada. O valor do parâmetro *isosurface* utilizado foi de 0,35.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

Também realizamos simulações de dinâmica molecular, baseadas no ensemble NVT para o NetY-B₄N₆ com 32 moléculas de H₂ adsorvidas nas temperaturas de 100 K, 200 K e 300 K durante o intervalo de 10 ps para verificar os valores teóricos de dessorção obtidos a partir da equação (2.49). O estado final do sistema após 10 ps de simulação está presente na figura 26. Os resultados mostram que, à temperatura de 100 K, as moléculas apresentam pequenos deslocamentos ao longo da monocamada, em concordância com os valores de T_D calculados. Com o aumento da temperatura, mais moléculas se dessorvem da superfície da monocamada de NetY-B₄N₆, indicando um processo de dessorção espontâneo, ideal para aplicações ao armazenamento de hidrogênio. Além disso, os resultados mostraram deformações estruturais mínimas na monocamada durante o processo de dessorção, indicando uma tendência ao comportamento estável em ciclos repetidos de adsorção e dessorção.

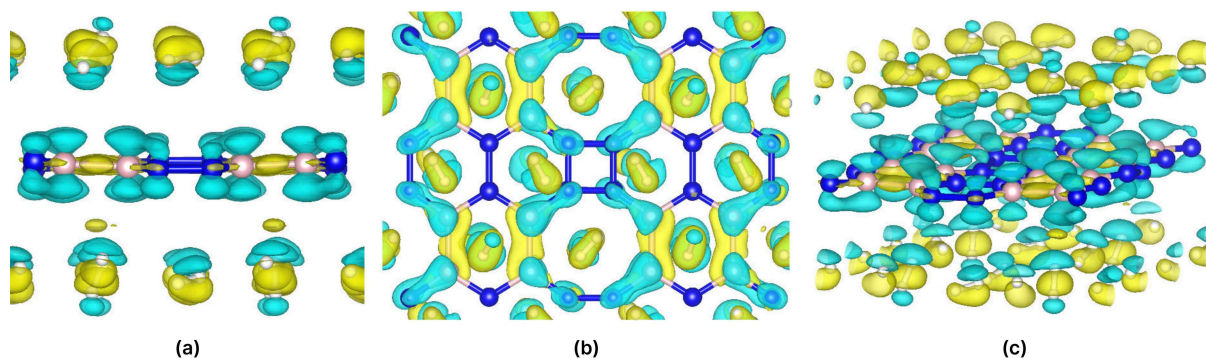


Figura 24 – Representação da diferença na densidade de carga (CDD) para 32 moléculas de H_2 adsorvidas na superfície da monocamada de NetY- B_4N_6 . Vista (a) lateral, (b) superior e (c) em perspectiva. O valor do parâmetro *isosurface* utilizado foi de 0,0005.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

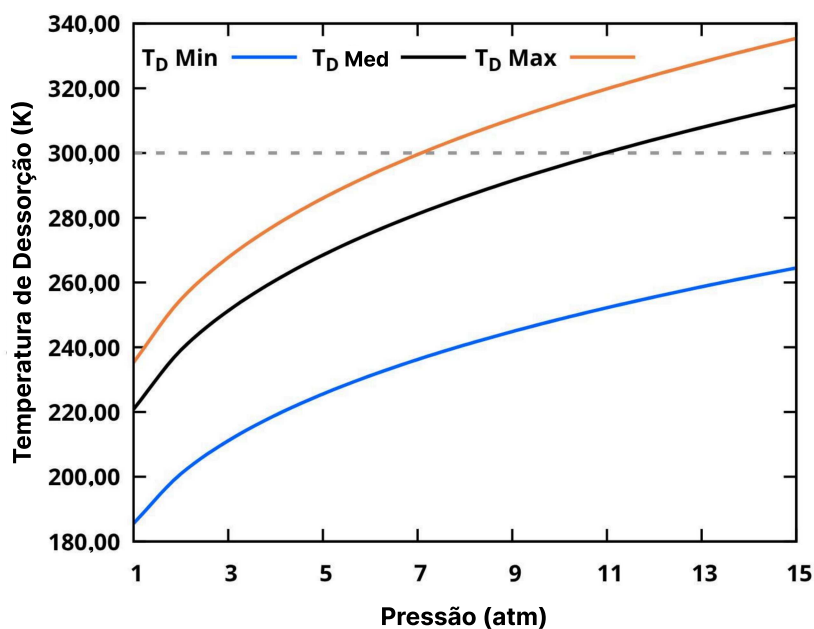


Figura 25 – Valor mínimo, máximo e médio calculado para a temperatura de desorção das moléculas de hidrogênio adsorvidas na superfície da monocamada de NetY- B_4N_6 em função da pressão.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

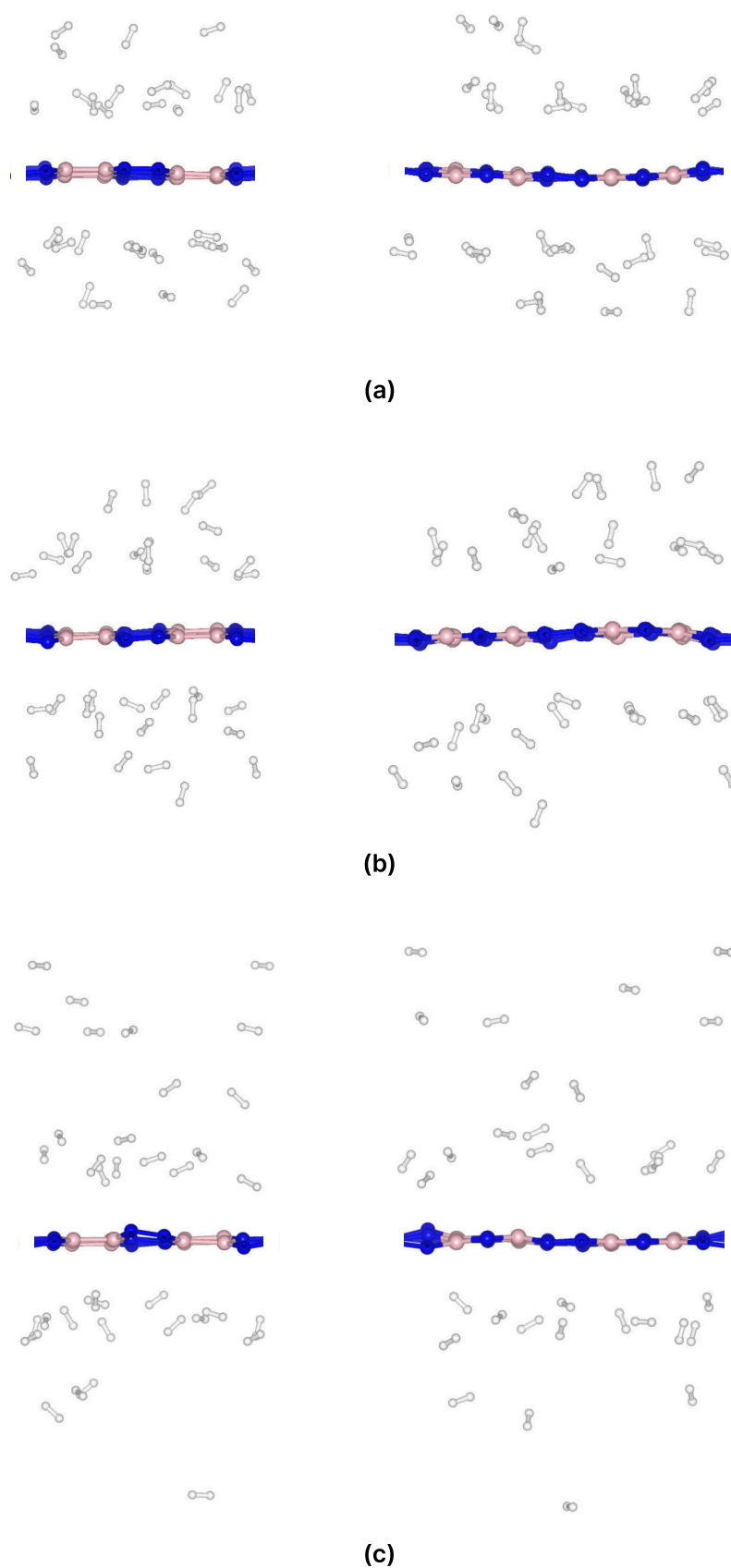


Figura 26 – Vistas laterais da monocamada de NetY-B₄N₆ com 32 moléculas de H₂ adsorvidas após 10 ps de simulação nas temperaturas de (a) 100 K, (b) 200 K e (c) 300 K.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

4.1.5 CONCLUSÃO

Um novo material bidimensional denominado NetY-B₄N₆ foi proposto e caracterizado. A estrutura de bandas de fônons, as constantes elásticas e os resultados de dinâmica molecular demonstraram a estabilidade mecânica e dinâmica da monocamada. Além disso, a análise da estrutura eletrônica revelou um comportamento metálico para a monocamada de NetY-B₄N₆. A aplicação da monocamada para armazenamento de hidrogênio apresentou desempenho notável, acomodando 32 moléculas de H₂, resultando em uma densidade gravimétrica de 11,26 wt% e energia de adsorção média de -0,180 eV/H₂, em concordância com os requisitos estabelecidos pelo DOE. A análise da interação entre as moléculas de H₂ e a monocamada de NetY-B₄N₆ mostrou uma pequena transferência de carga entre elas, indicando interações de van der Waals, confirmadas pela análise de RDG. Além disso, foi demonstrado que a temperatura de dessorção pode ser ajustada mediante a aplicação de pequenas pressões, permitindo armazenamento estável em temperatura ambiente com apenas 7 atm de pressão aplicada. Portanto, com base em nossos resultados e considerando uma futura síntese, o NetY-B₄N₆ se mostra um material 2D altamente promissor para aplicações futuras em armazenamento de hidrogênio.

4.2 DODECANOPHENE PRÍSTINO E DECORADO COM Na e K

Nos últimos anos, uma grande variedade de novos alótropos bidimensionais de carbono foram propostos teoricamente [75, 76, 77]. Dentre eles, há uma grande variedade nas propriedades elásticas, eletrônicas e morfológicas, que podem favorecer a adsorção de átomos e moléculas. Em especial, foi recentemente reportado por Lima et al. um novo alótropo 2D denominado *Dodecanophene* [74], composto por anéis de carbono compostos de 3-6-12 átomos que apresenta um comportamento metálico invariante perante a aplicação de deformações. Devido a essas características, ele se mostra favorável para aplicações relacionadas a adsorção, porém, esse material ainda é pouco explorado nesse campo. Portanto, esse estudo explora o armazenamento de hidrogênio na monocamada de *Dodecanophene* prístina e as decoradas com átomos de Na e K [86].

4.2.1 PONTOS-K E MESH CUTOFF

De forma análoga ao realizado para a monocamada de NetY-B₄N₆, foi realizado inicialmente um estudo da energia total do sistema em função do número de pontos-k e valor do parâmetro *MeshCutoff* para a monocamada de *Dodecanophene*. Os resultados estão presentes na figura 27. Devido ao tamanho similar da célula unitária otimizada das monocamadas de NetY-B₄N₆ e *Dodecanophene*, os valores ideais obtidos foram similares, sendo para os pontos-k as redes de $20 \times 20 \times 1$ e $5 \times 5 \times 1$ para célula unitária e supercélula $2 \times 2 \times 1$, respectivamente, e de 300 Ry para o parâmetro *MeshCutoff* em ambos os casos.

Novamente, cálculos relacionados a propriedades eletrônicas utilizando a supercélula $2 \times 2 \times 1$ também utilizaram uma rede de pontos-k de $20 \times 20 \times 1$ para garantir uma melhor descrição e dinâmicas moleculares foram realizadas apenas sobre o ponto Γ .

4.2.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

MONOCAMADA PRÍSTINA

O *Dodecanophene* é formado por anéis de carbono com 3, 6 e 12 átomos, respectivamente. A supercélula otimizada 2×2 é mostrada na figura 28a. A célula unitária apresentou uma conformação retangular, com constantes de rede $a = 4,60 \text{ \AA}$ e $b = 6,17 \text{ \AA}$. Os comprimentos de ligação C-C calculados são $C_1-C_2 = 1,44 \text{ \AA}$, $C_1-C_3 = 1,38 \text{ \AA}$, $C_2-C_3 = 1,43 \text{ \AA}$ e $C_2-C_4 = 1,41 \text{ \AA}$. Ademais, as figuras 28b e 28c apresentam os resultados das simulações NVT-BOMD na temperatura de 1000 K para uma supercélula $2 \times 2 \times 1$ ao longo de 10 ps. A energia total apresenta um comportamento estável e a estrutura não mostrou fraturas ou deformações significativas, indicando estabilidade térmica. Esses resultados estão de acordo com o trabalho original [74].

A estrutura de eletrônica de bandas e a densidade de estados parcial (PDOS) para a monocamada de *Dodecanophene* estão presentes na figura 28d. Os resultados indicam um comportamento metálico, com o encontro das bandas ocorrendo ao longo do caminho

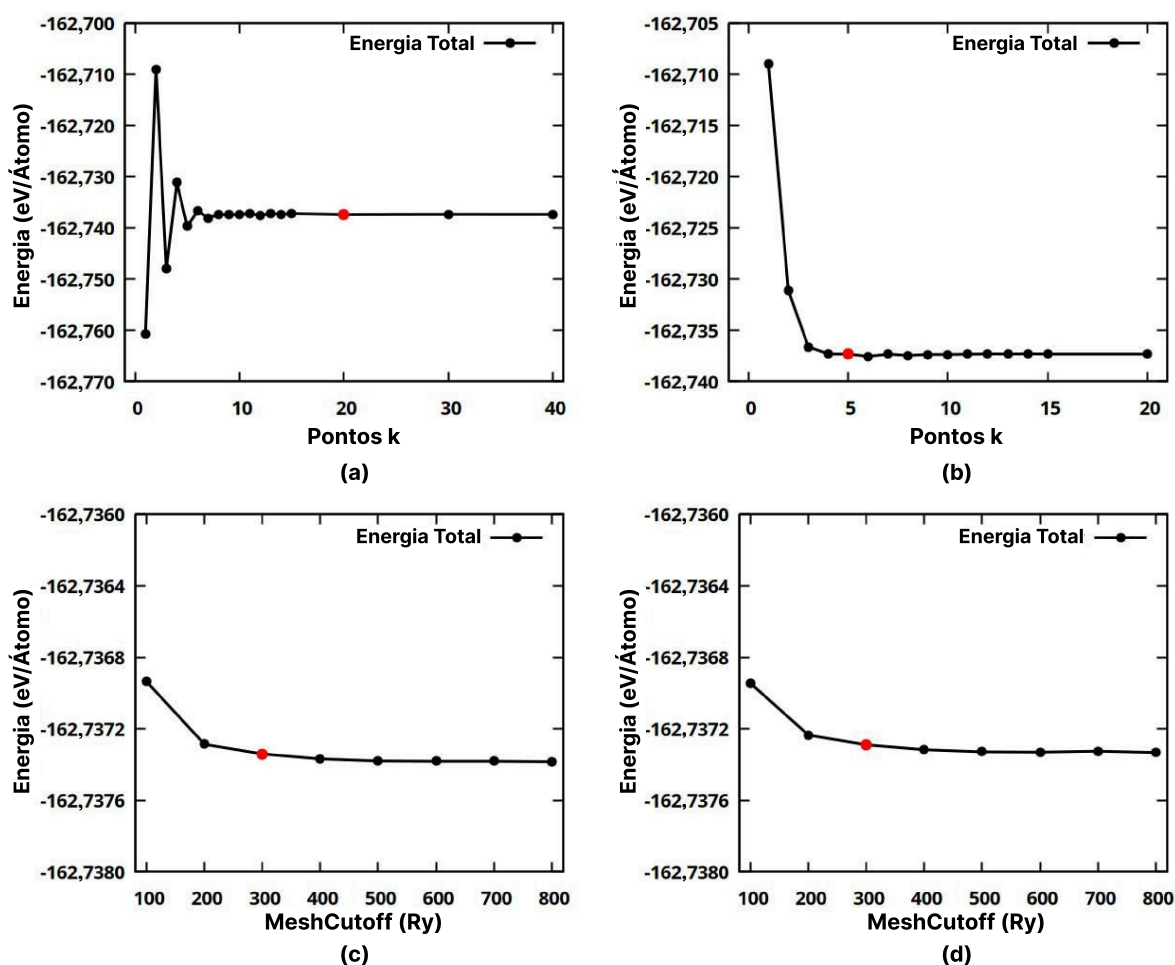


Figura 27 – Comportamento da energia total do sistema em função do número de pontos k e do parâmetro $MeshCutoff$ para a (a,c) célula unitária e (b,d) supercélula de *Dodecanophene*.

K–X, em concordância com o trabalho original.

MONOCAMADAS DECORADAS COM UM ÁTOMO ALCALINO

Para calcular a energia de ligação dos átomos de Na e K conforme a equação (2.46) foi utilizada uma supercélula $2 \times 2 \times 1$, conforme apresentado na figura 29a. Para a monocamada de *Dodecanophene*, existem onze possíveis sítios de adsorção para os átomos de Na e K: três sobre átomos não equivalentes (A1–A3), cinco sobre ligações não equivalentes (B1–B5) e três no centro dos anéis de carbono distintos (H1–H3). Após a otimização, os átomos adsorvidos deslocaram-se de seu sítio inicial em alguns casos, como mostrado na figura 30. A energia de ligação calculada para cada sítio está presente na figura.

Os resultados mostram que, para ambos os átomos, o sítio H3 possui a energia de ligação mais negativa, sendo $-1,82$ eV e $-1,75$ eV para os átomos de Na e K, respectivamente. Esses valores são mais negativos que a energia de coesão do cristal de Na ($-1,113$

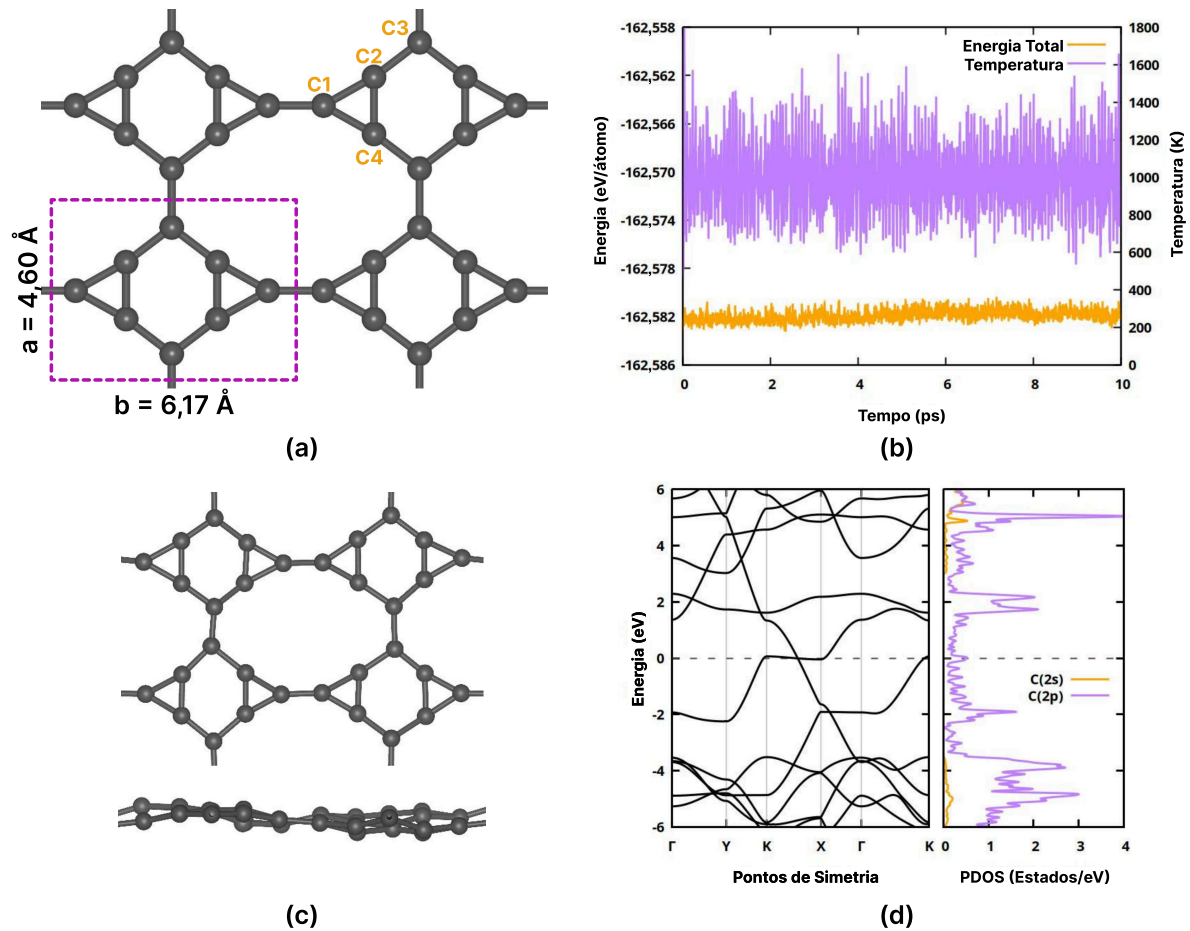


Figura 28 – (a) Propriedades estruturais e (b) estrutura de eletrônica de bandas e PDOS da monocamada de *Dodecanophene*, (c) evolução temporal da temperatura e da energia total por átomo na temperatura alvo de 1000 K ao longo de 10 ps de dinâmica molecular NVT-BOMD e (d) vistas superior e lateral da monocamada após 10 ps de simulação.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

eV) e K ($-0,934 \text{ eV}$), indicando que ambos os átomos decorados não tem a tendência a se agregar na superfície da monocamada de *Dodecanophene*. As figuras 29b e 29c mostram o *Dodecanophene* otimizado decorado com um único átomo de Na e K, respectivamente no sitio H3. Os átomos de Na e K são adsorvidos à distância de $0,90 \text{ \AA}$ e $1,68 \text{ \AA}$ acima da monocamada, respectivamente. Além disso, para o *Dodecanophene* decorado com Na, as ligações B4 e B5 se alongam em $0,04 \text{ \AA}$ e $0,01 \text{ \AA}$. Por outro lado, para o *Dodecanophene* decorado com K, essas mesmas ligações se alongam em $0,03 \text{ \AA}$ e $0,01 \text{ \AA}$, respectivamente, indicando que a adsorção resulta em deformações mínimas na monocamada. Isso se deve à interação dos átomos de carbono na monocamada de *Dodecanophene* com os átomos de Na e K.

Para explorar o comportamento da estrutura eletrônica das monocamadas decoradas, a densidade total de estados (TDOS, *Total Density of States*) é apresentada nas figuras 31a

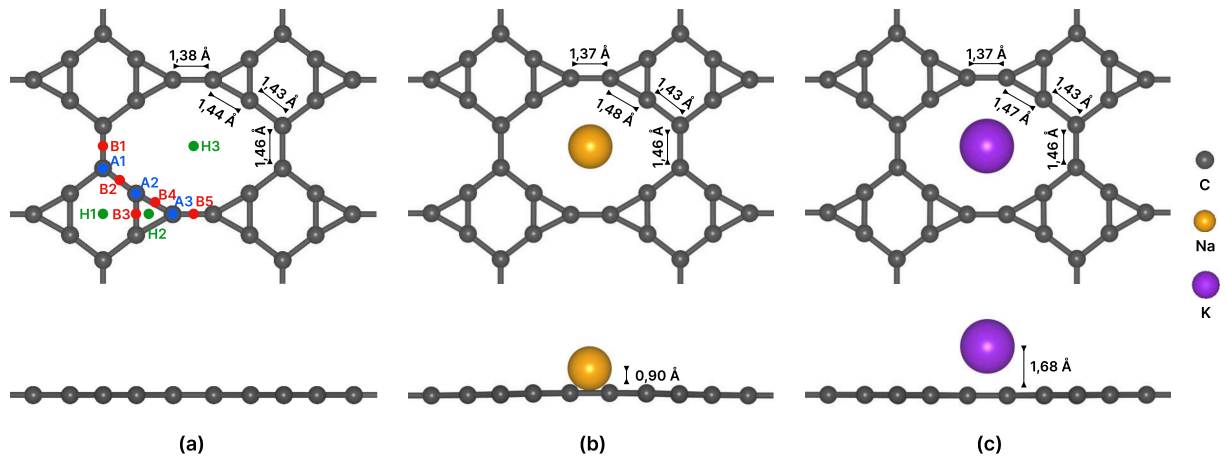


Figura 29 – Estruturas otimizadas da supercélula $2 \times 2 \times 1$ de (a) *Dodecanophene*, (b) *Dodecanophene* decorado com Na e (c) *Dodecanophene* decorado com K. Os possíveis sítios de adsorção sobre átomos, ligações e anéis na superfície da monocamada de *Dodecanophene* estão demarcados em azul, vermelho e verde, respectivamente.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

e 31b para o *Dodecanophene* decorado com Na e K, respectivamente. O gráfico de TDOS mostra que ambas as monocamadas decoradas preservam o comportamento metálico do *Dodecanophene* prístino. Além disso, em ambos os casos, a decoração com Na e K induz estados acima do nível de Fermi, próximos a 1 eV e 4 eV para a monocamada decorada com Na, e próximos a 1 eV, 3 eV e 4 eV para a decorada com K. Isso indica uma melhora na condutividade do sistema quando comparado à monocamada prístina.

Além disso, as figuras 31c e 31d mostram o gráfico da diferença de densidade de carga (CDD, *Charge Density Difference*) para a monocamada de *Dodecanophene* decorada com Na e K. As regiões em amarelo e ciano representam acumulação e depleção de carga, respectivamente. O gráfico de CDD mostra uma depleção de carga no topo dos átomos de Na e K, além de um acúmulo de carga nos átomos de carbono do anel. A análise de carga de Hirshfeld quantifica essa depleção em 0,42 |e| para o *Dodecanophene* decorado com Na e 0,55 |e| para o decorado com K. Essas transferências de carga concordam com os novos estados observados no gráfico de TDOS, reforçando a interação entre a monocamada e os átomos de Na e K

MONOCAMADAS DECORADAS COM QUATRO ÁTOMOS ALCALINOS

Para aumentar a quantidade de sítios de adsorção para as moléculas de H_2 nas monocamadas de *Dodecanophene* decoradas, foram introduzidos átomos alcalinos de ambos os lados da monocamada. Dois átomos alcalinos foram posicionados sobre a monocamada em um padrão diagonal na parte superior e em uma diagonal invertida na parte inferior, como pode ser visto na figura 32. Essa configuração foi escolhida para minimizar a

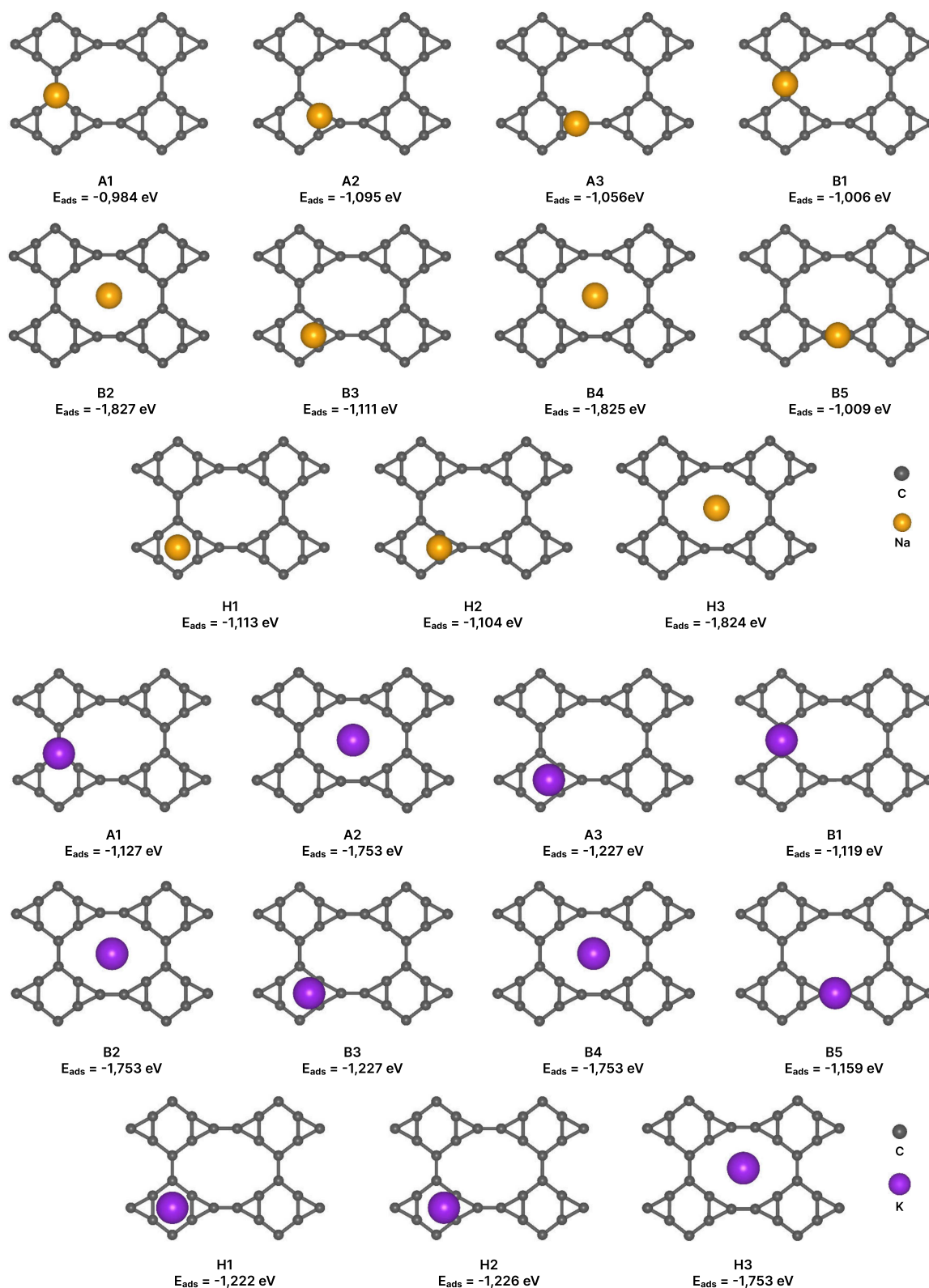


Figura 30 – Resultado da otimização estrutural para todos os sítios considerados para adsorção dos átomos de Na (laranja) e K (roxo) sobre a superfície da monocamada de *Dodecanophene*.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

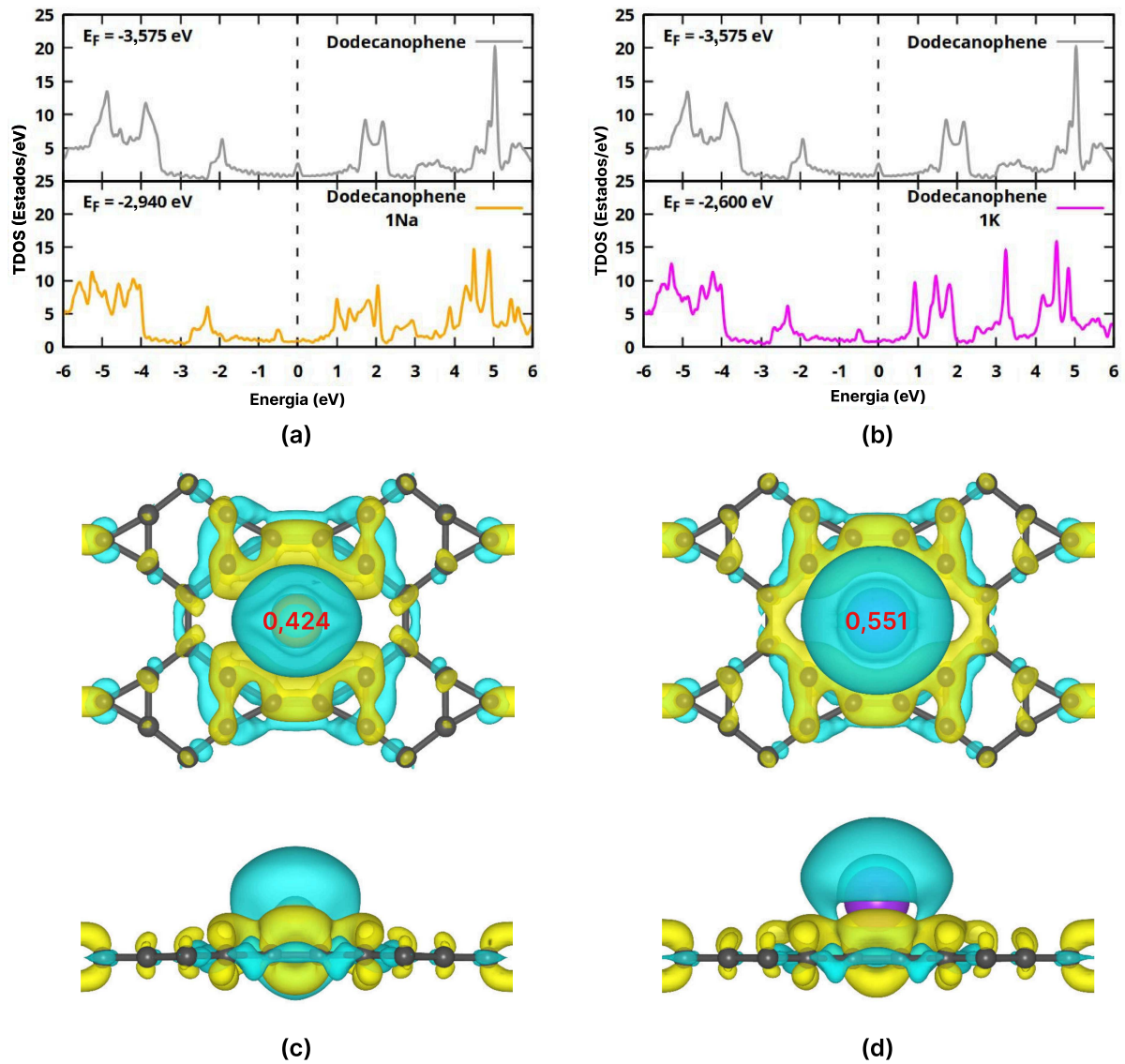


Figura 31 – TDOS para a monocamada de *Dodecanophene* prístina e decorada com, (a) Na e (b) K. As curvas são ajustadas de modo que o nível de Fermi E_f fique em zero. Gráficos de CDD para o *Dodecanophene* decorado com (c) Na e (d) K. O número em vermelho indica a depleção de carga no átomo metálico. O valor da *isosurface* utilizado foi 0,001.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

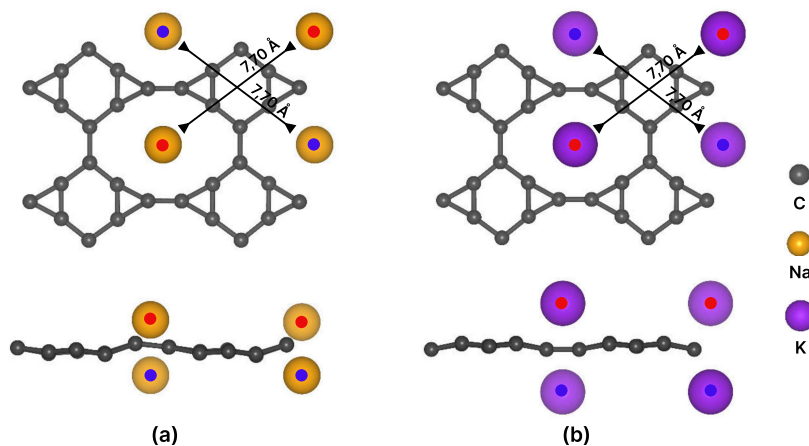


Figura 32 – Estruturas otimizadas da monocamada de *Dodecanophene* decorada com quatro átomos de (a) Na e (b) K, respectivamente.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

repulsão entre moléculas de H_2 vizinhas durante a adsorção. A distância entre dois átomos vizinhos de Na ou K no mesmo lado da monocamada é de 7,70 Å, maior que o respectivo comprimento de ligação de Na–Na e K–K em suas fases cristalinas. Além disso, a energia de ligação média calculada para quatro átomos de Na e K adsorvidos sobre a superfície da monocamada de *Dodecanophene* é de $-1,48$ eV/Na e $-1,33$ eV/K, respectivamente, indicando a baixa tendência a formação de aglomerados na superfície da monocamada.

Adicionalmente, avaliamos a barreira de energia de difusão dos átomos alcalinos, como mostrado na figura 33. A análise revelou barreiras de 0,81 eV e 0,60 eV para Na e K, respectivamente. Para evitar a aglomeração dos átomos alcalinos, a barreira de difusão deve exceder a energia térmica disponível, calculada pela expressão $E_T = \frac{3}{2}k_B T$, em que k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. A 500 K, uma temperatura superior às condições operacionais reais, E_T é 0,064 eV, significativamente menor que as barreiras de difusão, indicando uma mobilidade limitada dos átomos alcalinos sobre a superfície da monocamada de *Dodecanophene*.

Além disso, a figura 34 apresenta as monocamadas decoradas com Na e K após 5 ps de simulação NVT-BOMD nas temperaturas de 300 K e 500 K. O estado final das monocamadas decoradas não exibem segregação dos átomos alcalinos ao longo da superfície, além de mostrar deformações mínimas, demonstrando sua estabilidade térmica.

4.2.3 ARMAZENAMENTO DE HIDROGÊNIO

MONOCAMADA PRÍSTINA

Inicialmente, estudamos a energia de adsorção de uma única molécula de H_2 em cada sítio de adsorção presente na superfície do *Dodecanophene*, conforme mostrado na figura 35. Os resultados mostram energias de adsorção entre $-0,116$ eV e $-0,217$ eV,

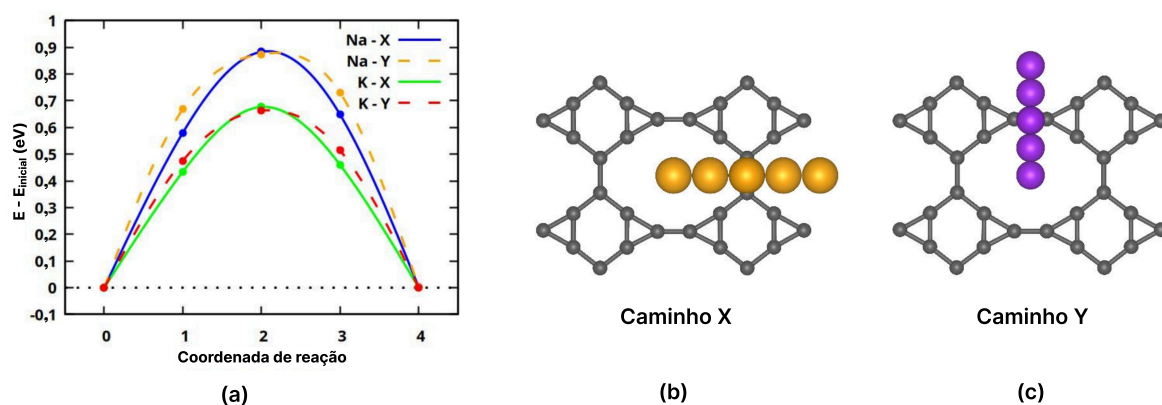


Figura 33 – (a) Barreira de energia de difusão para os átomos de Na e K ao longo dos caminhos considerados. (b) e (c) representação dos caminhos utilizados para o cálculo.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

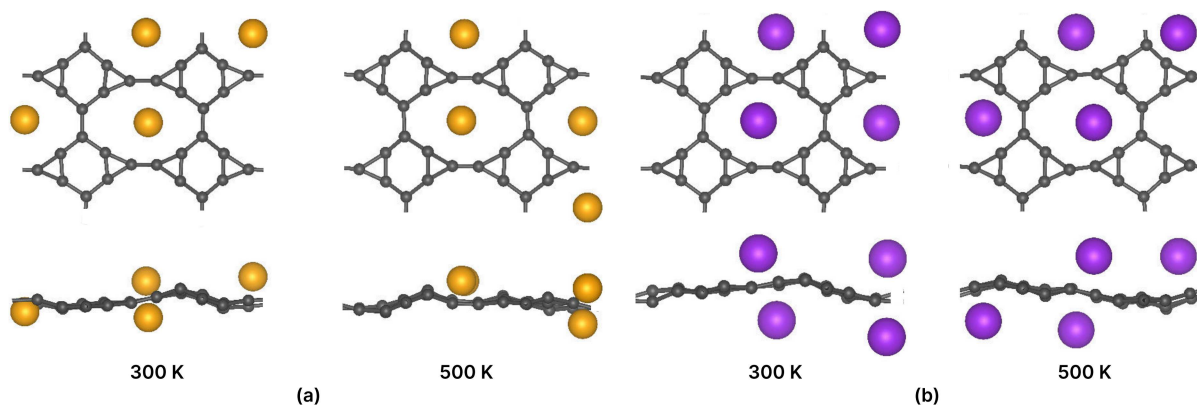


Figura 34 – Vistas superior e lateral para as monocamadas decoradas com (a) 4Na e (b) 4K após 5 ps de NVT-BOMD nas temperaturas de 300 K e 500 K.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

sendo o sítio H3 o mais estável, em concordância com os resultados obtidos para a adsorção dos átomos de Na e K.

Para explorar a capacidade de armazenamento de hidrogênio da monocamada prístina, adsorvemos consecutivamente moléculas de H_2 na superfície da monocamada de *Dodecanophene*. O processo de adsorção consistiu em adicionar moléculas de H_2 de forma consecutiva a superfície de monocamada, até o ponto de saturação, em que uma das moléculas é expulsa da superfície. Como mostrado na figura 36, a monocamada pode adsorver de forma estável 14 moléculas de H_2 em um único lado, visto que a décima quinta molécula é expulsa da superfície da monocamada, ficando a uma altura de 4,77 Å em relação à superfície da monocamada de *Dodecanophene*, levando a uma energia de adsorção

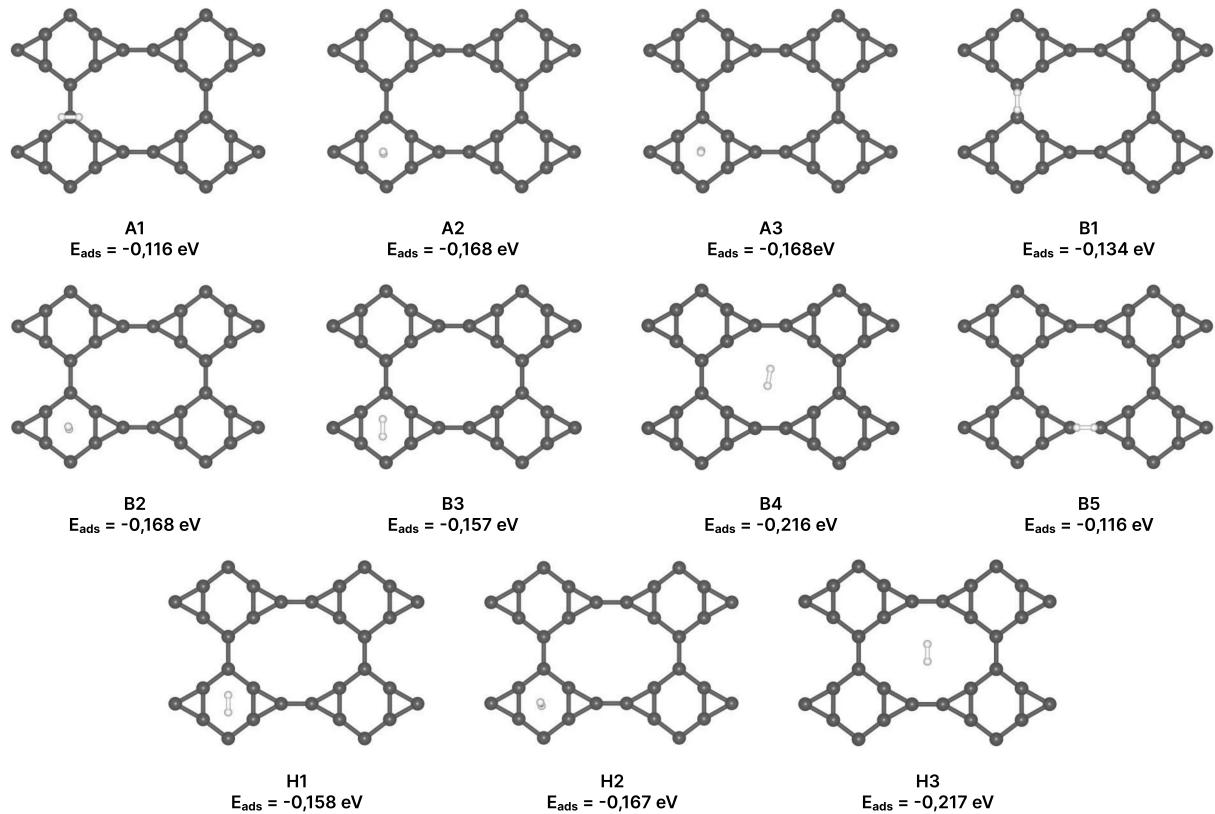


Figura 35 – Resultado da otimização estrutural para todos os sítios considerados para adsorção da molécula de H_2 sobre a superfície da monocamada de *Dodecanophene*.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

Tabela 4 – Energia de adsorção consecutiva (E_c) e média (E_a), temperatura de dessorção (T_D) e densidade de armazenamento gravimétrico ($wt\%$) em função do número de moléculas de H_2 adsorvidas na monocamada prístina de *Dodecanophene*.

nH_2	E_c (eV)	E_a (eV/ H_2)	$T_{D-1 \text{ atm}}$ (K)	$wt\%$
7	-0,235	-0,203	259,74	2,87
14	-0,171	-0,199	254,61	5,59
21	-0,240	-0,202	258,31	8,16
28	-0,233	-0,200	256,22	10,59

consecutiva de $-0,126$ eV, confirmando sua fraca adsorção. Com isso, repetindo o processo de adsorção no lado oposto, chegamos ao total de 28 moléculas de H_2 adsorvidas, levando a uma densidade gravimétrica de armazenamento de $10,59 wt\%$, com energia de adsorção média de $-0,200$ eV/ H_2 . Esses resultados estão alinhados com as metas estabelecidas pelo DOE. Os resultados relacionados a alguns passos intermediários estão presentes na tabela 4.

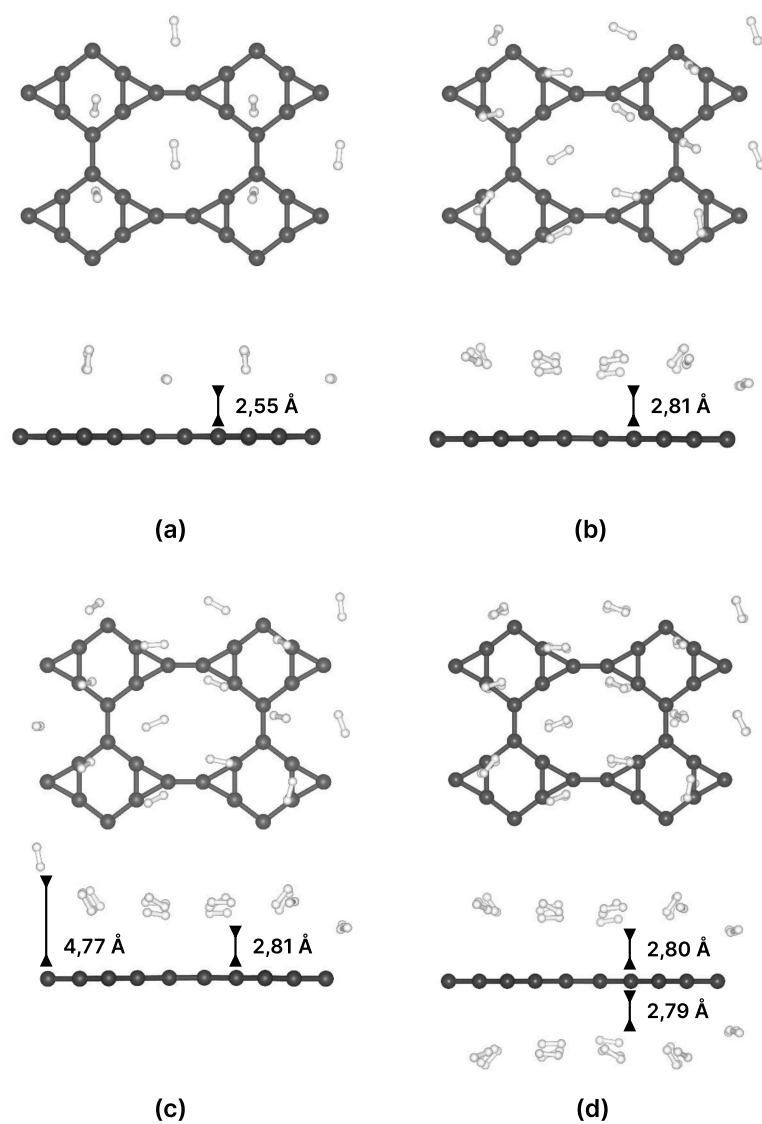


Figura 36 – Vistas superiores e laterais da monocamada de *Dodecanophene* prístina com (a) 7, (b) 14, (c) 15 e (d) 28 moléculas de H_2 adsorvidas na superfície. As distâncias médias das moléculas em relação à monocamada também são apresentadas na figura.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

MONOCAMADAS DECORADAS COM UM ÁTOMO ALCALINO

Para as monocamadas decoradas, o processo de adsorção consiste em introduzir moléculas de H_2 nas proximidades do átomo metálico alcalino de forma sequencial, otimizando a geometria a cada adição. As estruturas otimizadas são apresentadas na figura 37 e os resultados correspondentes são mostrados na tabela 5. Quando a primeira molécula de H_2 é adsorvida (figuras 37a e 37e), os valores calculados de E_a e E_c (equações (2.48) e (2.47)) são de $-0,286$ eV e $-0,293$ eV para as monocamadas decoradas com Na e K, respectivamente. O *Dodecanophene* decorado com Na apresenta uma energia de adsorção menos negativa, porém com uma distância (d_{X-H_2}) $0,39$ Å menor entre a molécula de H_2 e o átomo alcalino quando comparado a decorada com K. Isso se deve provavelmente ao maior raio atômico do átomo de K. Em ambos os casos, o comprimento da ligação da molécula de H_2 é de $0,78$ Å, cerca de $0,01$ Å maior que o comprimento ligação da molécula isolada, evidenciando a natureza física do processo de adsorção. Comparado ao sítio de adsorção mais favorável da monocamada prístina, as energias de adsorção nas monocamadas decoradas com Na e K são $-0,069$ eV e $-0,076$ eV mais negativas, respectivamente, indicando uma adsorção mais estável da molécula de H_2 nas monocamadas decoradas com átomos alcalinos.

Com a adição consecutiva de moléculas de H_2 (figuras 37b a 37d e figuras 37f a 37i), o comprimento da ligação H_2 permanece em $0,78$ Å para ambos os sistemas decorados com metais alcalinos. Entretanto, o valor de E_c reduz em módulo de forma significativa para a terceira e quarta molécula de H_2 adsorvida na monocamada decorada com Na, e para a quarta e quinta molécula de H_2 adsorvida na monocamada decorada com K, com reduções de $0,064$ eV e $0,077$ eV para a última molécula adsorvida nas monocamadas decoradas com Na e K, respectivamente. Além disso, a distância d_{X-H_2} aumenta com a adição de moléculas de H_2 , atingindo valores máximos de $2,48 - 2,68$ Å e $2,83 - 2,97$ Å para as monocamadas decoradas com Na e K, respectivamente. Essa tendência indica o enfraquecimento da adsorção das moléculas de H_2 . Assim, a monocamada decorada com Na pode adsorver de forma estável quatro moléculas de H_2 em uma configuração quadrilateral (figura 37d), com energia de adsorção média de $-0,242$ eV/ H_2 . Já a monocamada decorada com K pode adsorver de forma estável cinco moléculas de H_2 em uma configuração quadrilateral com uma molécula extra acima do átomo (figura 37i), com energia de adsorção média de $-0,253$ eV/ H_2 . A monocamada decorada com K apresenta uma energia de adsorção mais negativa em $-0,011$ eV/ H_2 quando comparado a monocamada de *Dodecanophene* decorada com Na.

Para analisar as principais interações envolvidas na adsorção das moléculas de H_2 sobre as monocamadas de *Dodecanophene* decoradas com um único átomo de Na ou K, foi calculada a densidade de estados parcial (PDOS), presente na figura 38. Para o caso de uma molécula de H_2 adsorvida em cada monocamada decorada (figuras 38a e 38e),

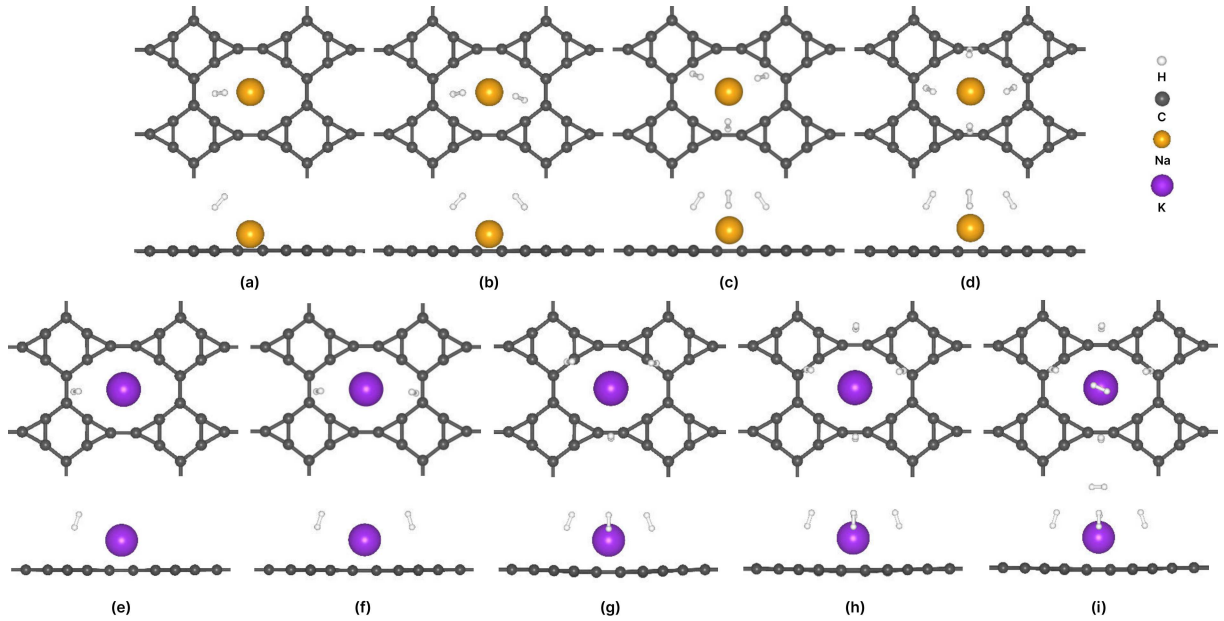


Figura 37 – Vistas superior e lateral das monocamadas de *Dodecanophene* decoradas com 1Na e 1K contendo (a),(e) 1, (b),(f) 2, (c),(g) 3, (d),(h) 4 e (i) 5 moléculas de H_2 adsorvidas.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

Tabela 5 – Energias de adsorção consecutiva (E_c) e média (E_a), o distância (d_{X-H}) entre a molécula de H_2 adsorvida e o átomo metálico alcalino, comprimento da ligação H-H (d_{H-H}), temperatura de dessorção (T_D) para nH_2 moléculas adsorvidas nas monocamadas de *Dodecanophene* decoradas com 1Na e 1K.

Átomo	nH_2	E_c (eV)	E_a (eV/ H_2)	d_{X-H_2} (Å)	d_{H-H} (Å)	$T_{D-1 \text{ atm}}$ (K)
Na	1	-0,286	-0,286	2,41	0,78	366,32
	2	-0,281	-0,284	2,45 – 2,47	0,78	362,65
	3	-0,232	-0,266	2,43 – 2,45	0,78	340,59
	4	-0,168	-0,242	2,48 – 2,68	0,78	309,04
K	1	-0,293	-0,293	2,80	0,78	374,92
	2	-0,287	-0,290	2,81 – 2,82	0,78	371,21
	3	-0,279	-0,287	2,73 – 2,86	0,78	366,48
	4	-0,240	-0,275	2,80 – 2,96	0,78	351,74
	5	-0,163	-0,253	2,83 – 2,97	0,78	323,03

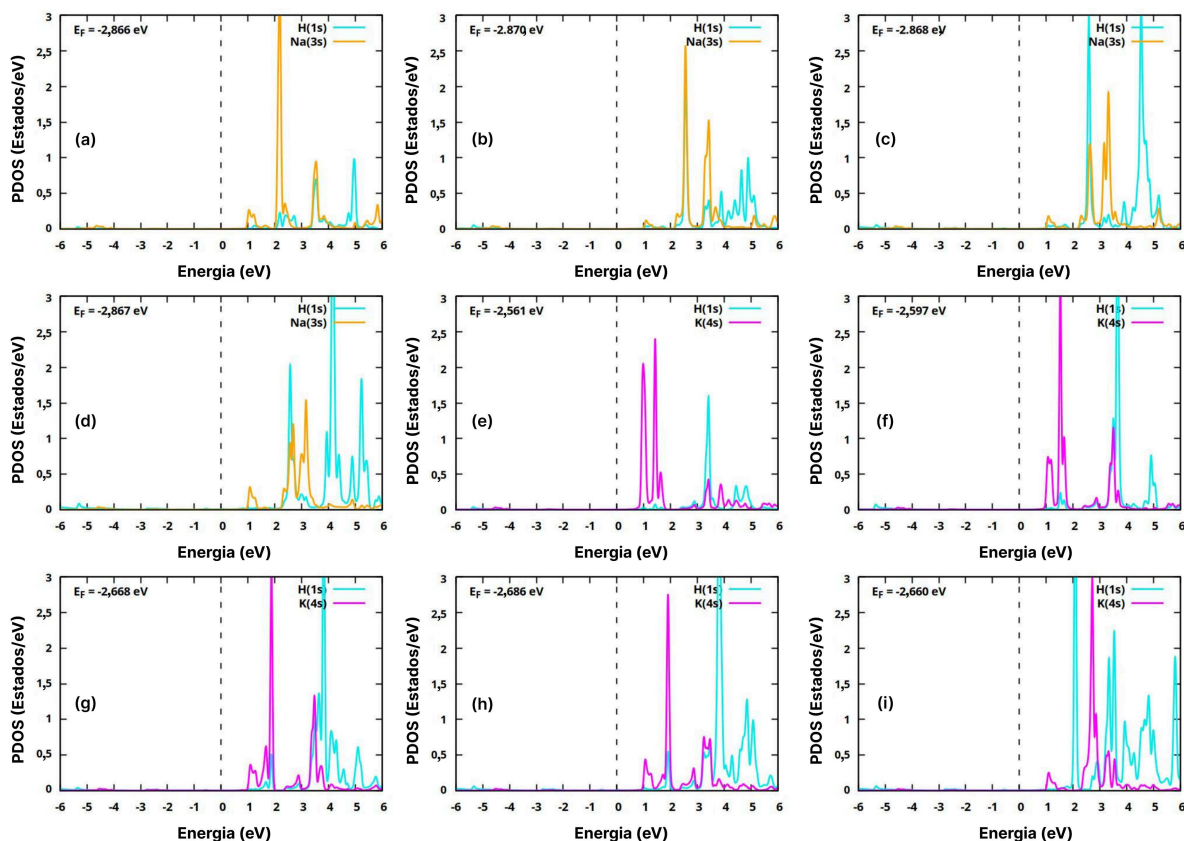


Figura 38 – Densidade parcial de estados (PDOS) da monocamadas de *Dodecanophene* decoradas com 1Na e 1K na adsorção de (a),(e) 1, (b),(f) 2, (c),(g) 3, (d),(h) 4 e (i) 5 moléculas de H_2 . As curvas são ajustadas de modo que o nível de Fermi E_f esteja em zero.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

observa-se uma notável hibridização entre os orbitais Na(3s) (ou K(4s)) e H(1s) acima do nível de Fermi, com sobreposição significativa entre 3 e 4 eV. Esse comportamento indica uma interação forte entre a molécula de H_2 e o átomo de Na ou K. Quando o número máximo de moléculas de H_2 é adsorvido em cada átomo alcalino (figuras 38d e 38i), os picos associados ao orbital H(1s) tornam-se mais intensos, mas a sobreposição entre orbitais se torna menos pronunciada. Isso sugere uma interação mais fraca entre as moléculas de H_2 e os átomos alcalinos, em concordância com a redução da energia de adsorção consecutiva e com o aumento da distância entre o metal alcalino e as moléculas de H_2 .

MONOCAMADAS DECORADAS COM QUATRO ÁTOMOS ALCALINOS

As figuras 39a a 39i apresenta as estruturas otimizadas com moléculas de H_2 adsorvidas. Os resultados correspondentes são mostrados na tabela 6. As moléculas de H_2 foram adicionadas novamente uma a uma, garantindo que o número de moléculas adsorvidas em cada átomo permanecesse igual a cada múltiplo de quatro. Observa-se que a

Tabela 6 – Energias de adsorção consecutiva (E_c) e média (E_a), o distância (d_{X-H}) entre a molécula de H_2 adsorvida e o átomo metálico alcalino, comprimento da ligação H-H (d_{H-H}), temperatura de dessorção (T_D) e densidade de armazenamento gravimétrico para nH_2 moléculas adsorvidas nas monocamadas de *Dodecanophene* decoradas com 4Na e 4K.

Átomo	nH_2	E_c (eV)	E_a (eV/ H_2)	d_{X-H} (Å)	d_{H-H} (Å)	$T_{D-1 \text{ atm}}$ (K)	wt%
Na	4	-0,255	-0,252	2,51 – 2,63	0,78 – 0,79	322,77	1,66
	8	-0,231	-0,247	2,47 – 2,54	0,78 – 0,79	315,95	3,27
	12	-0,227	-0,242	2,45 – 2,61	0,78 – 0,79	308,89	4,83
	16	-0,197	-0,233	2,44 – 3,21	0,78 – 0,79	298,04	6,34
K	4	-0,267	-0,274	2,84 – 3,15	0,78 – 0,79	350,64	1,47
	8	-0,302	-0,286	2,85 – 3,29	0,78 – 0,79	366,35	2,89
	12	-0,301	-0,287	2,77 – 3,04	0,78 – 0,79	367,03	4,28
	16	-0,321	-0,286	2,91 – 3,49	0,78	365,33	5,62
	20	-0,160	-0,260	2,86 – 3,64	0,78	332,75	6,93

energia média de adsorção mais positiva, e a distância entre as moléculas de H_2 e o átomo alcalino aumentam, conforme novas moléculas são adicionadas em ambas as monocamadas decoradas com 4Na e 4K. Esse comportamento provavelmente está associado à repulsão entre as moléculas de H_2 já adsorvidas.

Dessa forma, as monocamadas decoradas com 4Na e 4K podem adsorver até 16 e 20 moléculas de H_2 , respectivamente. As energias de adsorção médias (E_a) calculadas são de $-0.233 \text{ eV}/H_2$ para a monocamada decorada com 4Na e 16 moléculas de H_2 adsorvidas e $-0.260 \text{ eV}/H_2$ para a monocamada decorada com 4K e 20 moléculas de H_2 adsorvidas, atendendo aos critérios para armazenamento ideal de hidrogênio. Ademais, pela equação (2.50), as densidades gravimétricas de armazenamento alcançadas foram de $6,34 \text{ wt}\%$ e $6,93 \text{ wt}\%$ para as monocamadas decoradas com 4Na e 4K, respectivamente. Enquanto a monocamada decorada com 4Na atende à meta de $5,50 \text{ wt}\%$ estabelecida para 2025, a monocamada decorada com 4K atende tanto a meta estabelecida para 2025 quanto a final de $6,50 \text{ wt}\%$.

Ao comparar com a adsorção de H_2 na monocamada prístina, os sistemas decorados com 4Na e 4K apresentaram energias médias de adsorção menores em $-0,033 \text{ eV}/H_2$ e $-0,060 \text{ eV}/H_2$, respectivamente, evidenciando uma adsorção mais forte das moléculas de H_2 nesses sistemas. No entanto, em comparação a monocamada prístina, a densidade gravimétrica de armazenamento diminuiu em $4,25 \text{ wt}\%$ e $3,66 \text{ wt}\%$ para os sistemas decorados com 4Na e 4K, respectivamente. Essa redução decorre do menor número de moléculas de H_2 adsorvidas de forma estável e do aumento na massa molar do material utilizado para o armazenamento devido a introdução átomos de Na e K.

Para compreender o mecanismo de interação das moléculas de H_2 com as monocamadas de *Dodecanophene* decoradas com quatro átomos alcalinos, a densidade de

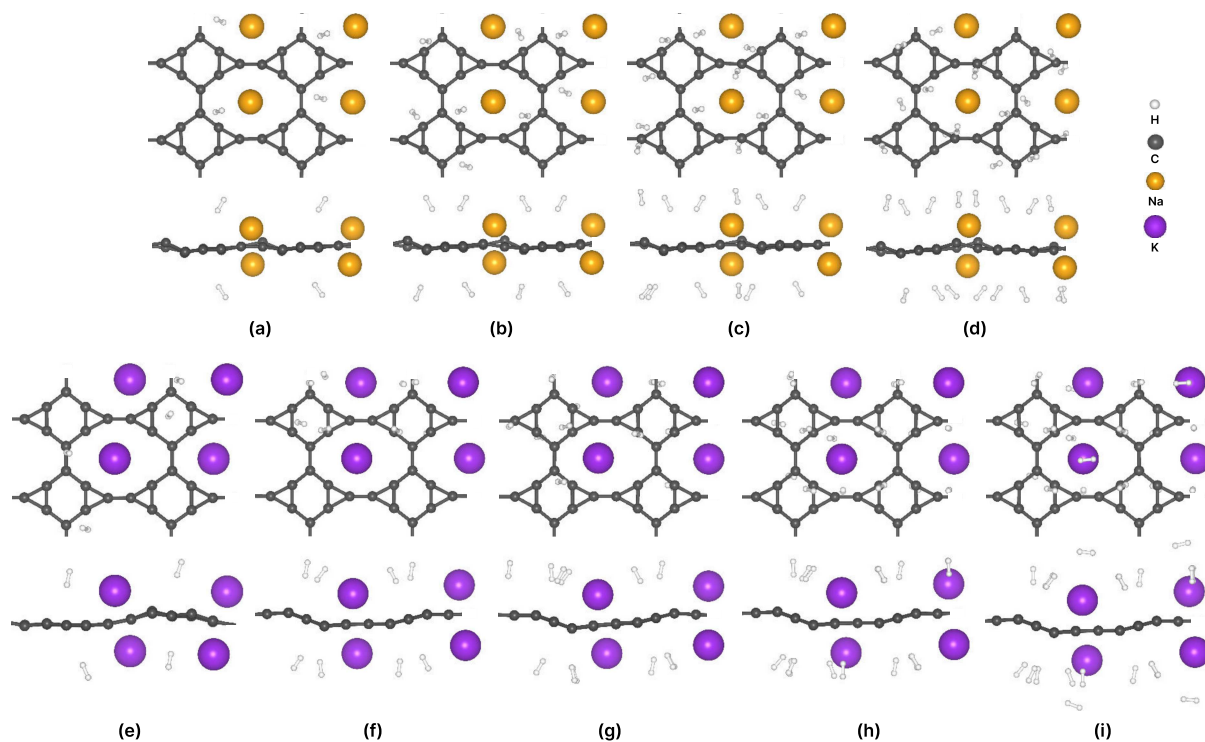


Figura 39 – Vistas superior e lateral das monocamadas de *Dodecanophene* decorada com 4Na e 4K contendo (a),(e) 4, (b),(f) 8, (c),(g) 12, (d),(h) 16 e (i) 20 moléculas de H_2 adsorvidas.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

estados parcial (PDOS) e a diferença na densidade de carga (CDD) estão presentes nas figuras 40a e 40b para a monocamada decorada com 4Na e nas figuras 40c e 40d para a monocamada decorada com 4K. A PDOS das monocamadas decoradas com 4Na e 4K saturadas com moléculas de H_2 apresentam um número maior de estados no nível de Fermi quando comparada às PDOS das monocamadas decoradas com apenas 1Na e 1K (figura 38). Além disso, observa-se a tendência de picos mais elevados para os orbitais H(1s) e uma sobreposição menor com os orbitais dos átomos alcalinos, reforçando o enfraquecimento da interação com o aumento do número de moléculas de H_2 nas monocamadas.

Os gráficos de CDD mostram acúmulos de carga nas moléculas de H_2 na direção dos átomos alcalinos, indicando uma interação eletrostática, uma vez que há uma depleção de carga ao redor dos átomos de Na e K, conforme mostrado na figura 31. Isso reforça a interação entre os átomos alcalinos e as moléculas de hidrogênio, bem como a natureza eletrostática da interação.

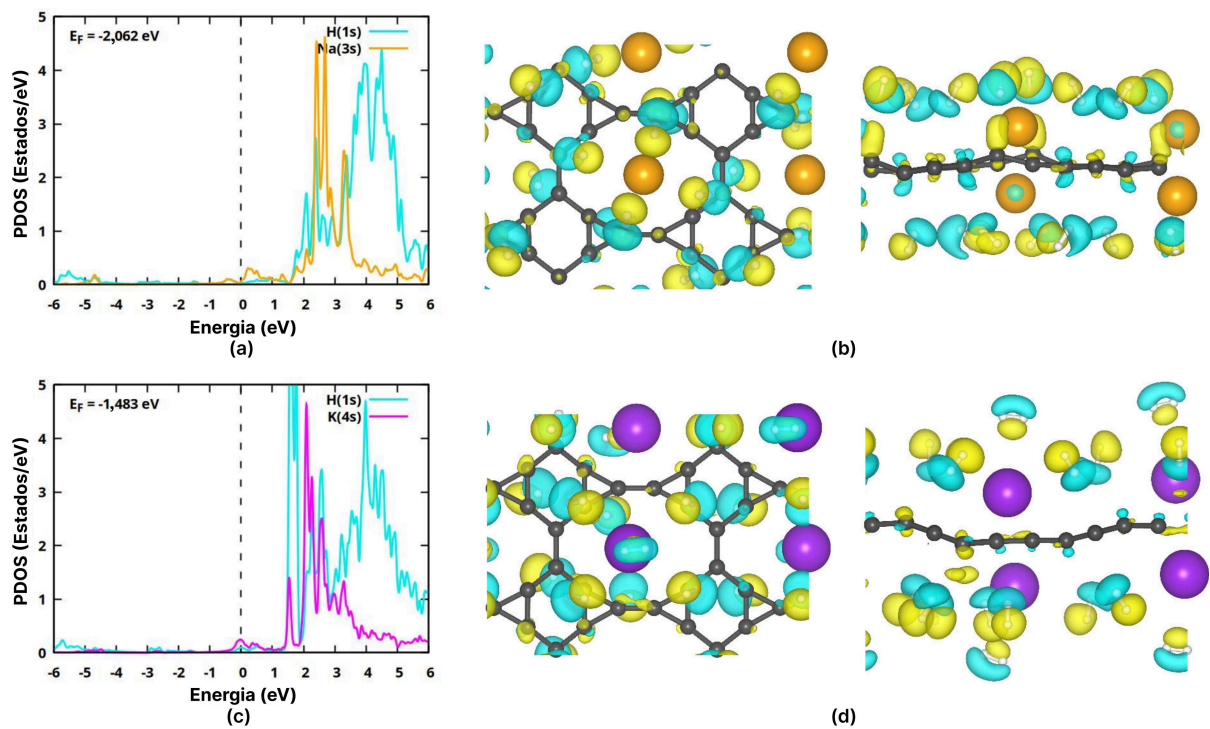


Figura 40 – PDOS e vistas superior e lateral da CDD para (a) e (b) 16 moléculas de H_2 adsorvidas na superfície da monocamada decorada com 4Na, e (c) e (d) 20 moléculas de H_2 adsorvidas na superfície da monocamada decorada com 4K. As curvas são deslocadas de forma que o nível de Fermi E_f esteja em zero. O valor do parâmetro *isosurface* utilizado foi de 0,001.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

4.2.4 PROCESSO DE DESSORÇÃO TEMPERATURA DE DESSORÇÃO

Para investigar a melhoria proporcionada no armazenamento de hidrogênio pela introdução dos átomos de Na e K na monocamada de *Dodecanophene* em relação à monocamada prístina, a temperatura de dessorção é um parâmetro essencial. A temperatura de dessorção (T_D) foi obtida a partir da equação de van't Hoff (2.49) e é apresentada nas tabelas 5 e 6 para as monocamadas decorados com Na e K e na tabela 4 para a monocamada prístina. Para as monocamadas decoradas com 1Na e 1K, T_D varia de 309,04 K a 366,32 K e de 323,03 K a 374,92 K, respectivamente, a 1 atm. Além disso, para as monocamadas decoradas 4Na e 4K, os intervalos de T_D são de 298,04 K a 322,77 K e de 332,75 K a 350,64 K, respectivamente. Esses valores estão próximos da temperatura ambiente, indicando que a dessorção pode ocorrer com pequenos aumentos de temperatura e que o armazenamento pode ocorrer de forma estável sem a necessidade de forte refrigeração. Além disso, comparado a monocamada prístina, a temperatura de dessorção aumenta em 41,82 K e 76,53 K nas monocamadas decoradas com 4Na e 4K.

Para investigar mais profundamente o processo de dessorção, a figura 41 mostra os resultados de NVT-BOMD após 5 ps de simulação nas temperaturas de 300 K e 500 K. A dessorção começa a ocorrer na temperatura de 300 K tanto na monocamada prístina quanto nas decoradas, embora seja mais pronunciada na monocamada prístina. Para a temperatura de 500 K, a dessorção é mais evidente nas monocamadas decoradas, em concordância com os valores calculados de T_D e confirmando a melhoria significativa no limite térmico para uma adsorção de hidrogênio de forma estável.

Adicionalmente, esses resultados não mostram segregação dos átomos de Na e K na superfície da monocamada de *Dodecanophene*, reafirmando a estabilidade térmica das monocamadas decoradas com 4Na e 4K, e indicando a possibilidade do armazenamento reversível de hidrogênio em condições de temperatura e pressão ambiente.

NÚMERO DE OCUPAÇÃO

Para investigar com mais detalhes a eficiência de armazenamento das monocamadas de *Dodecanophene* decoradas com Na e K, exploramos a influência de diferentes cenários de temperatura e pressão. A figura 42 apresenta a análise termodinâmica realizada utilizando as equações (2.51) e (2.52), empregando os valores de entalpia e entropia obtidos de [61].

É evidente que as moléculas de H_2 permanecem adsorvidas no material de armazenamento sob condições de alta pressão e baixas temperaturas, enquanto são liberadas do material em regimes de alta temperatura e baixa pressão. O DOE estabelece uma faixa máxima/mínima de pressão e temperatura de operação para liberação entre 5-12 atm e 228-358 K, respectivamente [58]. Sob a condição de armazenamento, 12 atm e 228 K, o valor de N é de 15,18 (6,03 wt%) e 16,35 (5,74 wt%) para as monocamadas decoradas com Na e K, respectivamente. Já sob a condição de liberação, 5 atm e 358 K, N é de 0,02 e 0,18 para as monocamadas decoradas com Na e K, respectivamente. Para essas condições de armazenamento/liberação, o valor de N para a monocamada prístina é de 24,89 (9,52 wt%) e 0,01, respectivamente. Esses resultados evidenciam a capacidade de armazenamento reversível da monocamada prístina e decoradas com Na e K.

4.2.5 CONCLUSÃO

Em resumo, foi estudado o potencial de armazenamento de hidrogênio de três novas estruturas à base de carbono: a monocamada de *Dodecanophene* prístina e suas versões decoradas com Na e K. O sítio de adsorção mais estável para os átomos de Na e K foi o centro do anel carbônico composto por 12 átomos, com energias de ligação de $-1,82$ eV e $-1,75$ eV, respectivamente. Cada átomo de Na e K na monocamada pode adsorver de forma estável até 4 e 5 moléculas de H_2 , respectivamente. A monocamada prístina pôde acomodar 28 moléculas de H_2 , enquanto as monocamadas decoradas com 4Na e 4K acomodaram 16 e 20 moléculas de H_2 , respectivamente, com energias de adsorção médias de $-0,200$ eV/ H_2 , $-0,233$ eV/ H_2 e $-0,260$ eV/ H_2 , respectivamente. Esses valores levam

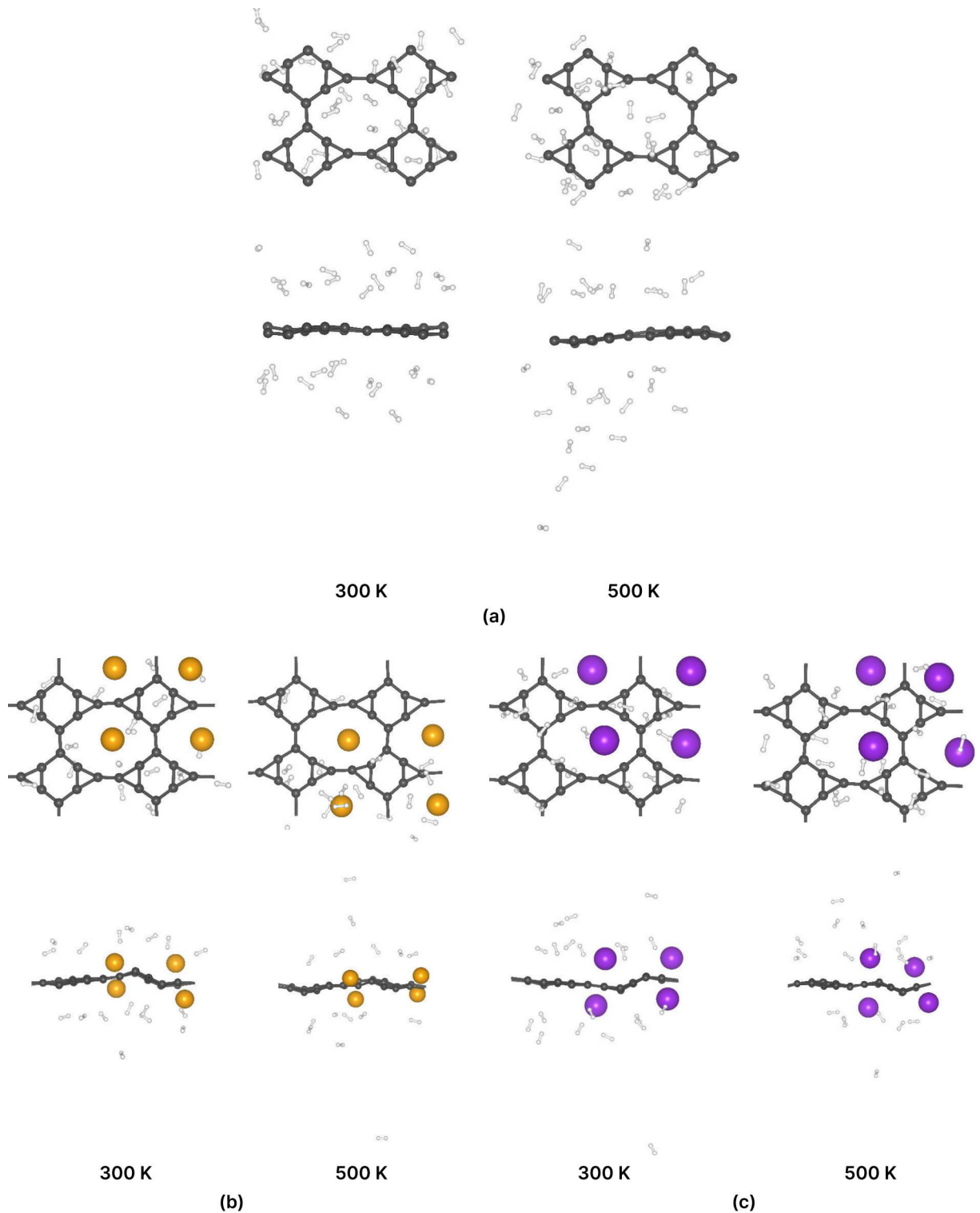


Figura 41 – (a) Monocamada prístina com 28 moléculas de H₂ adsorvidas e monocamadas decoradas com 4Na e 4K com (b) 16 e (c) 20 moléculas de H₂ adsorvidas, respectivamente após 5 ps de NVT-BOMD nas temperaturas de 300 K e 500 K.

Fonte: Elaborado pelo autor. (2025).

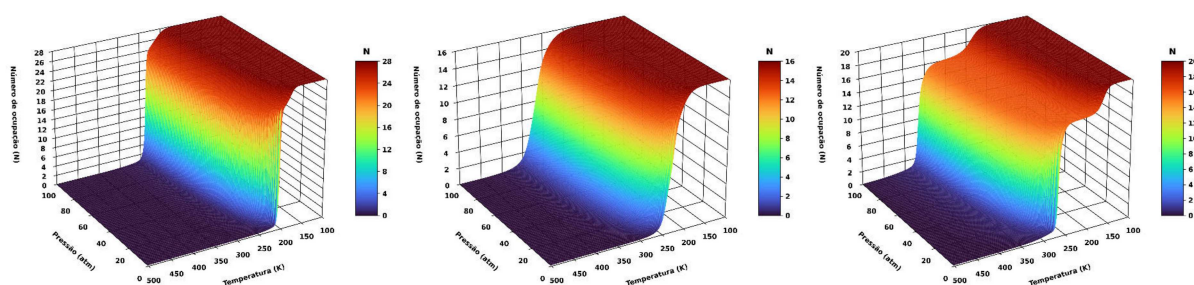


Figura 42 – Número de ocupação de moléculas de hidrogênio em várias temperaturas e pressões para a monocamada de *Dodecanophene* (a) prístina e decoradas com (b) 4Na e (c) 4K.

a uma melhora na temperatura de dessorção para ambas as monocamadas decoradas em relação à monocamada prístina. As densidades gravimétricas de armazenamento de hidrogênio foram $10,59 \text{ wt}\%$ para a monocamada prístina, $6,34 \text{ wt}\%$ e $6,93 \text{ wt}\%$ para as monocamadas decoradas com Na e K, respectivamente. A monocamada prístina e a decorada com 4K superam a meta final de $6,50 \text{ wt}\%$ estabelecida pelo DOE, enquanto a monocamada decorada com 4Na atende à meta de $5,50 \text{ wt}\%$ para 2025. Além disso, a análise de PDOS das monocamadas decoradas mostrou interações entre os orbitais das moléculas de H_2 e os dos átomos de Na e K. As simulações NVT-BOMD nas temperaturas de 300 K e 500 K não mostraram segregação dos átomos de Na ou K na superfície do *Dodecanophene*, indicando sua estabilidade. A análise termodinâmica também confirmou a capacidade de armazenamento reversível das monocamadas. Portanto, a monocamada de *Dodecanophene* prístina e decoradas com 4Na e 4K são considerados materiais promissores para o armazenamento de H_2 em condições de temperatura e pressão ambiente.

Tabela 7 – Número de moléculas de hidrogênio (nH_2), energia de adsorção média (E_a), armazenamento gravimétrico ($wt\%$) e temperatura de dessorção (T_D) para alguns materiais bidimensionais.

Material 2D	nH_2	E_a (eV/ H_2)	$wt\%$	T_{D-1atm} (K)
NetY-B ₄ N ₆ (Esse trabalho)	32	-0,180	11,26	230,41
<i>Dodecanophene</i> (Esse trabalho)	28	-0,200	10,59	256,22
4Na- <i>Dodecanophene</i> (Esse trabalho)	16	-0,233	6,34	298,04
4K- <i>Dodecanophene</i> (Esse trabalho)	20	-0,260	6,93	332,75
Irida@Li [53]	24	-0,276	7,06	353,00
B ₄ N ₄ @Li [54]	24	-0,160	9,58	204,70
Si ₂ BN [55]	30	-0,189	8,50	242,00
α -C ₃ N ₂ @Li [57]	12	-0,223	5,70	285,00
Irida@Na [87]	32	-0,141	7,82	248,00
CN@N ₄ Li [88]	36	-0,155	9,20	198,00
B ₇ N ₅ @Li [89]	28	-0,230	8,77	293,11
B ₇ N ₅ @Na [90]	32	-0,200	7,70	257,00
Net-Y@Li [91]	32	-0,236	12,00	302,00
C ₂ N [92]	30	-0,285	11,62	229,23
Penta-SiCN [93]	26	-0,198	10,80	243,00
h-BN@Fe [94]	14	-0,200	6,77	173,00
h-BN@Mn [94]	17	-0,200	7,03	173,00
BC ₆ N@Li [95]	32	-0,240	8,70	312,00

4.3 COMPARAÇÕES ENTRE OS MATERIAIS

Por fim, para verificar a validade e qualidade dos resultados obtidos ao longo deste trabalho, a tabela 7 apresenta um sumário dos resultados referentes ao número de moléculas de H₂ adsorvidas, energia média de adsorção, temperatura de dessorção e armazenamento gravimétrico para os materiais bidimensionais estudados neste trabalho e diversos outros presentes na literatura.

Dentre os materiais estudados neste trabalho, a monocamada de NetY-B₄N₆ foi capaz de armazenar o maior número de moléculas de H₂, levando ao maior armazenamento gravimétrico, seguido da monocamada prístina de *Dodecanophene*. Porém, em relação e energia de adsorção e temperatura de dessorção, as monocamadas de *Dodecanophene* decoradas com Na e K apresentaram os melhores resultados, com energias de adsorção média acima de 0,2 eV/H₂ em módulo, resultando em temperaturas de dessorção próximas da temperatura ambiente, demonstrando um armazenamento eficaz sem a necessidade da aplicação de pressão sobre o sistema.

Em relação aos materiais 2D considerados para o armazenamento de H₂ presentes na literatura, podemos inicialmente comparar as monocamadas prístinas explorada no estudo com outras reportadas na literatura. Podemos observar que energias de adsorção médias e, conseqüentemente, temperaturas de dessorção são similares. Quanto à densidade de

armazenamento gravimétrico, os valores são similares, sendo o referente a monocamada de NetY-B₄N₆ superior a maioria dos materiais apresentados, exceto pela monocamada de C₂N. Quando comparadas a monocamadas decoradas reportadas na literatura, podemos observar que a energia de adsorção média é menor em módulo, com exceção das monocamadas de B₄N₄ decorada com Li, Irida decorada com Na e CN decorada com N₄Li.

As monocamadas de *Dodecanophene* decoradas com 4Na e 4K mostraram energias de adsorção mais negativas e temperaturas de dessorção maiores em comparação com os demais materiais de armazenamento, com exceção da monocamada de Irida decorada com Li (353 K). Em relação às densidades de armazenamento gravimétrico, os valores calculados para as monocamadas decoradas são comparáveis aos demais materiais decorados, sendo expressivamente menores apenas quando comparadas com B₄N₄ decorada com Li e Net-Y decorada com Li.

Esses resultados indicam que as monocamadas de NetY-B₄N₆, *Dodecanophene* prístina e decorada com 4Na e 4K fornecem um armazenamento de hidrogênio comparável ou superior ao demais materiais estudados na literatura.

5 CONCLUSÕES GERAIS

Ao longo deste trabalho foram exploradas as propriedades estruturais e eletrônicas, além da capacidade de armazenamento de hidrogênio de dois materiais bidimensionais, o NetY-B₄N₆, proposto e teoricamente caracterizado ao longo deste trabalho, e o *Dodecanophene* prístino e decorado com átomos de Na e K. Quanto às propriedades estruturais e eletrônicas, a monocamada de NetY-B₄N₆ foi teoricamente caracterizada, sendo mostrada sua estabilidade dinâmica e mecânica, além de um comportamento metálico revelado por sua estrutura de bandas. Para a monocamada de *Dodecanophene*, os resultados estruturais, eletrônicos e dinâmicos se mostraram coerentes com os reportados em sua publicação original. Já perante ao armazenamento de hidrogênio, os materiais estudados alcançam energias de adsorção média entre $-0,180$ eV/H₂ e $-0,260$ eV/H₂ e valores para o armazenamento gravimétrico acima de $6,00$ wt%, com o maior sendo de $11,26$ wt% para a monocamada de NetY-B₄N₆, atendendo aos critérios estabelecidos pelo departamento de energia estadunidense (DOE) de $5,50$ wt% para 2025 e $6,50$ wt% como meta final. Além disso, os valores obtidos para o armazenamento gravimétrico se mostraram superiores a certos materiais reportados previamente na literatura. Por fim, todos os materiais estudados não mostram quebras ou deformações ao longo da dinâmica molecular com moléculas de hidrogênio adsorvidas sobre a sua superfície, mostrando a resistência dos materiais a ciclos de adsorção e dessorção das moléculas de hidrogênio, indicando a possibilidade de aplicação desses materiais ao armazenamento.

Esperamos que os resultados obtidos ao longo deste trabalho contribuam de forma significativa para a literatura associada ao armazenamento de hidrogênio em estado sólido, podendo corroborar para a inclusão do hidrogênio como combustível limpo no cotidiano da nossa sociedade.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho, foi explorado apenas uma pequena parcela dos tópicos associados ao estudo de tecnologias relacionadas ao hidrogênio como fonte de energia limpa para a sociedade, havendo ainda a possibilidade de explorar diversos temas tanto relacionados ao armazenamento quanto a produção de hidrogênio.

Em relação ao armazenamento, a perspectiva para trabalhos futuros é explorar outros materiais bidimensionais com propriedades favoráveis para o armazenamento e também como a introdução de modificações no sistema como campos elétricos, cargas, deformações mecânicas, dentre outras altera o armazenamento nesses materiais. Além disso, explorar o armazenamento de outras classes de materiais, não necessariamente bidimensionais como, por exemplo, MOF's, hidretos metálicos e perovskitas.

Já visando estudar possibilidades para aprimorar a produção de hidrogênio, existem problemas em aberto como otimizar a produção ou reduzir a emissão de gases de efeito estufa na atmosfera por meio da aplicação de nanomateriais diversos. Em especial, é válido mencionar o crescente campo de estudo da captura de CO₂ com o uso de nanomateriais com o objetivo de viabilizar a produção de hidrogênio azul.

REFERÊNCIAS

- 1 Satyam Chauhan. The growing energy demand of data centers: Impacts of ai and cloud computing. *International Journal For Multidisciplinary Research*, 6(4), 2024.
- 2 Laure de Roucy-Rochegonde and Adrien Buffard. Ai, data centers and energy demand: Reassessing and exploring the trends. Ifri paper, Ifri — Institut français des relations internationales, February 2025.
- 3 You-Young Bang, Nam-Jeong Hong, Dae Sung Lee, and Seong-Rin Lim. Comparative assessment of solar photovoltaic panels based on metal-derived hazardous waste, resource depletion, and toxicity potentials. *International Journal of Green Energy*, 15(10):550–557, 2018.
- 4 Tareq A. Hamed and Aiman Alshare. Environmental impact of solar and wind energy—a review. *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, 10(2):1–23, June 2022.
- 5 Md Monjur Hossain Bhuiyan and Zahed Siddique. Hydrogen as an alternative fuel: A comprehensive review of challenges and opportunities in production, storage, and transportation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 102:1026–1044, 2025.
- 6 Share of electricity production by source — ourworldindata.org. <https://ourworldindata.org/grapher/share-elec-by-source?overlay=sources>. [Accessed 09-01-2026].
- 7 Hannah Ritchie, Pablo Rosado, and Max Roser. Co2 and greenhouse gas emissions. *Our World in Data*, 2023. <https://ourworldindata.org/co2-and-greenhouse-gas-emissions>.
- 8 Lixin Fan, Zhengkai Tu, and Siew Hwa Chan. Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review. *Energy Reports*, 7:8421–8446, 2021.
- 9 Wikipedia contributors. Fuel cell — Wikipedia, the free encyclopedia, 2025. [Online; Acessado em 29/11/2025].
- 10 Ifeanyi Michael Smarte Anekwe, Sherif Ishola Mustapha, Stephen Okiemute Akpasi, Emmanuel Kweinor Tetteh, Atuman Samaila Joel, and Yusuf Makarfi Isa. The hydrogen challenge: addressing storage, safety, and environmental concerns in hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 167:150952, 2025.
- 11 Ali O.M. Maka and Tarik Ghalut. An overview and perspective of solar photovoltaic-green hydrogen production system. *Fuel*, 400:135760, 2025.
- 12 Moataz Dowaidar. Microbial pathways for sustainable hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 142:825–841, 2025.
- 13 Jimena Incer-Valverde, Amira Korayem, George Tsatsaronis, and Tatiana Morosuk. “colors” of hydrogen: Definitions and carbon intensity. *Energy Conversion and Management*, 291:117294, 2023.

- 14 Simon Evans and Josh Gabbatiss. In-depth Q&A: Does the world need hydrogen to solve climate change? — carbonbrief.org. <https://www.carbonbrief.org/in-depth-qa-does-the-world-need-hydrogen-to-solve-climate-change/>. [Online; Acessado em 02/12/2025].
- 15 Satish Vitta. Sustainability of hydrogen manufacturing: a review. *RSC Sustainability*, 2:3202–3221, 2024.
- 16 Muhammad R. Usman. Hydrogen storage methods: Review and current status. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 167:112743, 2022.
- 17 M. Altaf, U.B. Demirci, and A.K. Haldar. Review of solid-state hydrogen storage: Materials categorisation, recent developments, challenges and industrial perspectives. *Energy Reports*, 13:5746–5772, 2025.
- 18 Muhammad Awais Rehman, Zia Ur Rehman, Muhammad Usman, Suliman Yousef Alomar, Muhammad Jahangir Khan, and Jawaria Fatima. Exploring the hydrogen storage in novel perovskite hydrides: A dft study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 84:447–456, 2024.
- 19 Zia ur Rehman, Muhammad Awais Rehman, Suliman Yousef Alomar, Bushra Rehman, Muhammad Awais, Mahnoor Amjad, Surajudeen Sikiru, Esraa Mousa Ali, and Abu Hamad. Hydrogen storage capacity of lead-free perovskite $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (M=Sc, Ti, V): A dft study. *International Journal of Energy Research*, 2024(1):4009198, 2024.
- 20 Nejc Klopčič, Ilena Grimmer, Franz Winkler, Markus Sartory, and Alexander Trattner. A review on metal hydride materials for hydrogen storage. *Journal of Energy Storage*, 72:108456, 2023.
- 21 Ashley L. Sutton, James I. Mardel, and Matthew R. Hill. Metal-organic frameworks (mofs) as hydrogen storage materials at near-ambient temperature. *Chemistry – A European Journal*, 30(44):e202400717, 2024.
- 22 U. S. Harisankar, Sreedevi K. Menon, Jeetu S. Babu, and Balakrishnan Shankar. Exploring carbon nanotubes for enhanced hydrogen storage: A review on synthesis, mechanisms, and evaluation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 42(1):13–42, 2024.
- 23 Johnson Kehinde Abifarin, Juan F. Torres, and Yuerui Lu. 2d materials for enabling hydrogen as an energy vector. *Nano Energy*, 129:109997, 2024.
- 24 Shankar Ghotia, Pradip Kumar (Gangwar), and Avanish Srivastava. A review on 2d materials: unveiling next-generation hydrogen storage solutions, advancements and prospects. *Journal of Materials Science*, 60:1071–1097, 08 2024.
- 25 Che Zhang, Xihao Chen, Yuan Yan, Jiaqing Li, Liang Zhang, Asif Hosen, Chunyang Xia, Yanliang Yi, and Peng Gao. Low-dimensional materials for reversible hydrogen storage: A review of design principles, storage mechanisms, and emerging trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 231:116743, 2026.
- 26 Jiazhao Wang, Yichao Liu, Zhilian Dai, Bo Li, Lei Feng, Xihao Chen, Longxin Zhang, Fuqiang Zhai, and Peng Gao. Evaluation of C_{18} as a reversible hydrogen storage material by first-principles calculations. *Journal of Energy Storage*, 141:119303, 2026.

- 27 José A.S. Laranjeira, Kleuton A.L. Lima, Luiz A. Ribeiro Junior, Douglas S. Galvão, Julio R. Sambrano, and Xihao Chen. Graphydiene: A new mixed sp/sp² 2d carbon allotrope for optimal hydrogen storage. *Computational Condensed Matter*, 47:e01276, 2026.
- 28 Xihao Chen, Jiazhao Wang, Nicolas F. Martins, Julio R. Sambrano, and José A. S. Laranjeira. Penta-octa b₄c₂n₃: A new 2d material for high-performance energy applications. *Langmuir*, 41(8):5477–5487, 2025.
- 29 Neil W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
- 30 Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 8 edition, 2004.
- 31 M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- 32 D. Chandler, D. Wu, and P.C.D. Chandler. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, 1987.
- 33 Paul K. Weiner and Peter A. Kollman. Amber: Assisted model building with energy refinement. a general program for modeling molecules and their interactions. *Journal of Computational Chemistry*, 2(3):287–303, 1981.
- 34 Dominik Marx and Jürg Hutter. *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*. Cambridge University Press, 2009.
- 35 Loup Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, Jul 1967.
- 36 Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1):511–519, 07 1984.
- 37 Mark E. Tuckerman. *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*. Oxford University Press, 08 2023.
- 38 Jose David M Vianna, Adalberto Fazzio, and Sylvio Canuto. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. 2004.
- 39 P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, 1964.
- 40 W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965.
- 41 Klaus Capelle. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36(4a):1318–1343, 2006.
- 42 H. Hellmann. A new approximation method in the problem of many electrons. *The Journal of Chemical Physics*, 3(1):61–61, 01 1935.
- 43 Wikipedia contributors. Pseudopotential — Wikipedia, the free encyclopedia, 2025. [Online; Acessado em 02/12/2025].

- 44 D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494–1497, Nov 1979.
- 45 José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, mar 2002.
- 46 Kui Lin and Zhanlong Wang. Multiscale mechanics and molecular dynamics simulations of the durability of fiber-reinforced polymer composites. *Communications Materials*, 4(1), August 2023.
- 47 Abu Talha, Fatin Hasnat Shihab, Mohammad Tanvir Ahmed, Abdullah Al Roman, Zannatul Kowser, and Debashis Roy. Density functional theory study of the adsorption and dissociation of of2 and o3 gases on the surface of pristine and al, ti and cr doped graphene. *AIP Advances*, 14(7):075008, 07 2024.
- 48 Haidi Wang, Tao Li, Xiaofeng Liu, Weiduo Zhu, Zhao Chen, Zhongjun Li, and Jinlong Yang. mech2d: An efficient tool for high-throughput calculation of mechanical properties for two-dimensional materials. *Molecules*, 28(11), 2023.
- 49 Félix Mouhat and François-Xavier Coudert. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Phys. Rev. B*, 90:224104, Dec 2014.
- 50 Emiliano Cadelano, Pier Luca Palla, Stefano Giordano, and Luciano Colombo. Elastic properties of hydrogenated graphene. *Phys. Rev. B*, 82:235414, Dec 2010.
- 51 Wahyu Setyawan and Stefano Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, 49(2):299–312, August 2010.
- 52 David W. Snoke. *Solid State Physics: Essential Concepts*. Cambridge University Press, January 2020.
- 53 Ya-Fei Zhang and Junxiong Guo. Li-decorated 2d irida-graphene as a potential hydrogen storage material: A dispersion-corrected density functional theory calculations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50:1004–1014, 2024.
- 54 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.
- 55 Song Hu, Yongliang Yong, Caitao Li, Zijia Zhao, Huiwen Jia, and Yanmin Kuang. Si2bn monolayers as promising candidates for hydrogen storage. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22:13563–13568, 2020.
- 56 José A. S. Laranjeira, Nicolas F. Martins, Kleuton Antunes Lopes Lima, Luis A. Cabral, Luiz A. Ribeiro Júnior, Douglas S. Galvão, and Julio R. Sambrano. Tphe-graphene: A first-principles study of a new 2d carbon allotrope for hydrogen storage. *ACS Omega*, 10(32):36364–36375, 2025.

- 57 Xihao Chen, Jiwen Li, Longxin Zhang, Ning Wang, Jiang Cheng, Zhenyu Ma, Peng Gao, Guangzhao Wang, Xinyong Cai, Donglin Guo, Jing Xiang, and Liang Zhang. Computational evaluation of li-decorated α -c3n2 as a room temperature reversible hydrogen storage medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 62:510–519, 2024.
- 58 DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles — energy.gov. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>. [Online; Acessado em 10/11/2025].
- 59 Preeti Beniwal and Thogluva Janardhanan Dhilip Kumar. Hydrogen storage in a ti-functionalized metal carbyne framework: Insights from a first-principles study. *ACS Applied Energy Materials*, 6(11):6251–6261, 2023.
- 60 Preeti Beniwal, Prince Gautam, Nidhi Duhan, and Thogluva Janardhanan Dhilip Kumar. Reversible hydrogen storage in a superalkali nli4-decorated biphenylene monolayer: Insights from a first-principles study. *ACS Applied Energy Materials*, 7(8):3263–3273, 2024.
- 61 Peter Linstrom. Nist chemistry webbook, nist standard reference database 69, 1997.
- 62 John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- 63 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):154104, 2010.
- 64 Javier Junquera, Óscar Paz, Daniel Sánchez-Portal, and Emilio Artacho. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B*, 64:235111, Nov 2001.
- 65 M.J. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M.J. Verstraete, D.R. Hamann, X. Gonze, and G.-M. Rignanese. The pseudodojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table. *Computer Physics Communications*, 226:39–54, 2018.
- 66 Alberto García, Matthieu J. Verstraete, Yann Pouillon, and Javier Junquera. The psml format and library for norm-conserving pseudopotential data curation and interoperability. *Computer Physics Communications*, 227:51–71, 2018.
- 67 R. C. Andrew, R. E. Mapasha, A. M. Ukpogon, and N. Chetty. Mechanical properties of graphene and boronitrene. *Phys. Rev. B*, 85:125428, Mar 2012.
- 68 Siby Thomas, K. M. Ajith, Sang Uck Lee, and M. C. Valsakumar. Assessment of the mechanical properties of monolayer graphene using the energy and strain-fluctuation methods. *RSC Adv.*, 8:27283–27292, 2018.
- 69 Shambhu Bhandari Sharma, Ramchandra Bhatta, Keshav Raj Sigdel, Rajendra P. Adhikari, and Gopi Chandra Kaphle. Structural, electronic, magnetic and mechanical properties of vanadium-doped boron nitride monolayer. *The European Physical Journal B*, 94(6), 2021.

- 70 Basant Roondhe, Vaishali Sharma, Hardik L. Kagdada, Dheeraj K. Singh, Tanusri Saha Dasgupta, and Rajeev Ahuja. Enhancing the electronic and phonon transport properties of two-dimensional hexagonal boron nitride through oxygenation: A first principles study. *Applied Surface Science*, 533:147513, 2020.
- 71 Brian J. Schultz, Robert V. Dennis, Vincent Lee, and Sarbajit Banerjee. An electronic structure perspective of graphene interfaces. *Nanoscale*, 6:3444–3466, 2014.
- 72 Huili Shan, Qinming He, Xin Luo, and Yue Zheng. First-principles calculations of monolayer h-bn nanosheets and nanoribbons with ultrahigh phonon-limited hole mobility for wide band gap p-channel transistors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(19):9278–9286, 2023.
- 73 Lorrán Tesch da Silva, Ana Claudia Monteiro Carvalho, and Fernando Sato. Hydrogen storage performance of a new two-dimensional nety-b₄n₆ monolayer: A density functional theory study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 191:152063, 2025.
- 74 K.A.L. Lima, F.F. Monteiro, E.J.A. Santos, R.A.F. Alves, W.F. Giozza, and L.A. Ribeiro. Dodecanophene: A novel 2d carbon allotrope with untunable metallic behavior under stress. *Materials Today Communications*, 40:109455, 2024.
- 75 M.L. Pereira Júnior, W.F. da Cunha, W.F. Giozza, R.T. de Sousa Junior, and L.A. Ribeiro Junior. Irida-graphene: A new 2d carbon allotrope. *FlatChem*, 37:100469, 2023.
- 76 Raphael M. Tromer, Marcelo L. Pereira Júnior, Kleuton A. L. Lima, Alexandre F. Fonseca, Luciano R. da Silva, Douglas S. Galvão, and Luiz A. Ribeiro Junior. Mechanical, electronic, and optical properties of 8-16-4 graphyne: A 2d carbon allotrope with dirac cones. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(25):12226–12234, 2023.
- 77 Ju Rong, Huicong Dong, Jing Feng, Xiao Wang, Yannan Zhang, Xiaohua Yu, and Zhaolin Zhan. Planar metallic carbon allotrope from graphene-like nanoribbons. *Carbon*, 135:21–28, 2018.
- 78 Qitang Fan, Linghao Yan, Matthias W. Tripp, Ondřej Krejčí, Stavrina Dimosthenous, Stefan R. Kachel, Mengyi Chen, Adam S. Foster, Ulrich Koert, Peter Liljeroth, and J. Michael Gottfried. Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope. *Science*, 372(6544):852–856, 2021.
- 79 Xin-Quan Wang, Han-Dong Li, and Jian-Tao Wang. Prediction of a new two-dimensional metallic carbon allotrope. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:2024–2030, 2013.
- 80 Marcelo L. Pereira, Djardiel da S. Gomes, Kleuton A. L. Lima, Georges D. A. Nze, Fábio L. L. Mendonça, and Luiz A. Ribeiro. Two-dimensional boron nitride allotrope irida-b₁₂n₁₂ with 3-6-8 membered rings and wide-bandgap semiconducting properties. *Scientific Reports*, 14(1), 2024.
- 81 Isaac M. Felix, Jessé M. Pontes, Djardiel S. Gomes, Thiago B.G. Guerra, Sérgio Azevedo, Leonardo D. Machado, Lídia C. Gomes, and Raphael M. Tromer. Predicting bn analogue of 8-16-4 graphyne: In silico insights into its structural, electronic, optical,

- and thermal transport properties. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 167:116163, 2025.
- 82 Xue-Dan Ma, Zhen-Wei Tian, Ran Jia, and Fu-Quan Bai. Bn counterpart of biphenylene network: A theoretical investigation. *Applied Surface Science*, 598:153674, 2022.
- 83 K.A.L. Lima, E.J.A. Santos, F.L.L. Mendonça, D.A. da Silva, W.F. Giozza, and L.A. Ribeiro Junior. Electronic and structural insights into boron nitride counterparts of net-(y,w). *Computational Condensed Matter*, 40:e00943, 2024.
- 84 Li Zhao Liu, Qiao Tong Pang, and Yang Liu. Structures, mechanical properties and band structures of pentagonal bxny monolayers. In *Functional and Functionally Structured Materials II*, volume 913 of *Materials Science Forum*, pages 573–581. Trans Tech Publications Ltd, 3 2018.
- 85 Chenyu Tao, Tong Chen, Wenhao Yang, Danfeng Qin, Peng Tang, Zejiang Peng, Lin Huang, and Xianbo Xiao. Theoretically design of 2d penta-bn₂/penta-graphene wdw heterostructure for no gas sensing implications: a first-principles study. *Surfaces and Interfaces*, 54:105244, 2024.
- 86 Lorrán Tesch da Silva, Ana Claudia Monteiro Carvalho, and Fernando Sato. First-principles investigation of hydrogen storage capacity on na- and k-decorated dodecanophene. *Chemical Physics Letters*, 884:142597, 2026.
- 87 Zhanjiang Duan, Shunping Shi, Chunyu Yao, Xiaoling Liu, Kai Diao, Dan Lei, and Yiliang Liu. Reversible hydrogen storage with na-modified irida-graphene: A density functional theory study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 85:1–11, 2024.
- 88 Xihao Chen, Wenjie Hou, Fuqiang Zhai, Jiang Cheng, Shuang Yuan, Yihan Li, Ning Wang, Liang Zhang, and Jie Ren. Reversible hydrogen storage media by g-cn monolayer decorated with nli₄: A first-principles study. *Nanomaterials*, 13(4), 2023.
- 89 Liang Zhang, Jie Ren, Jiang Cheng, and Xihao Chen. First principles investigation of novel room temperature reversible hydrogen storage media: A li-decorated 2d b₇n₅ monolayer. *Journal of Energy Storage*, 80:110217, 2024.
- 90 Zizhong Liu, Xihao Chen, Yuehong Liao, Longxin Zhang, and José A.S. Laranjeira. First-principles insights of na-decorated b₇n₅ monolayer for advanced hydrogen storage. *Surfaces and Interfaces*, 58:105802, 2025.
- 91 Xihao Chen, Che Zhang, Zonghang Liu, Jiwen Li, Donglin Guo, Liang Zhang, Jiang Cheng, Longxin Zhang, Guangzhao Wang, and Peng Gao. First-principles investigation of high reversible energy storage medium in li-decorated net-y. *Journal of Energy Storage*, 103:114445, 2024.
- 92 O. Aziz, J. Labrousse, K. Belasfar, R. Essajai, A. El Kenz, A. Benyoussef, O. Mounkachi, B. Fares, and H. Ez-Zahraouy. Reversible and high-capacity hydrogen storage on two-dimensional monolayer c₂n-h₂d expected by first-principles calculations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 50:586–596, 2024.
- 93 Qun Wang, Jiyuan Guo, Zonggang Qiu, Xiangxiang Tan, Han Wang, and Huabing Shu. Unveiling reversible hydrogen storage mechanism for the 2d penta-sicn material. *International Journal of Hydrogen Energy*, 77:486–494, 2024.

- 94 Muhammad Isa Khan, Muhammad Usman Amin, Saeed Ahmad Buzdar, Ghulam Nabi, Muhammad Bilal Tahir, and Saleh S. Alarfaji. Computational study of fe- and mn-decocted hexagonal boron nitride for hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 65:727–739, 2024.
- 95 Basheer Ahmed Kalwar, Wang Fangzong, Muhammad Rafique, Amir Mahmood Soomro, Zaheer Ahmed, and Irfan Ahmed. Enhanced storage capacity of hydrogen based on li-decorated 2d bc6n under ambient conditions: First-principles study. *Computational Materials Science*, 231:112621, 2024.

APÊNDICE A – NetY-B₄N₆: ANÁLISE DE CARGAS

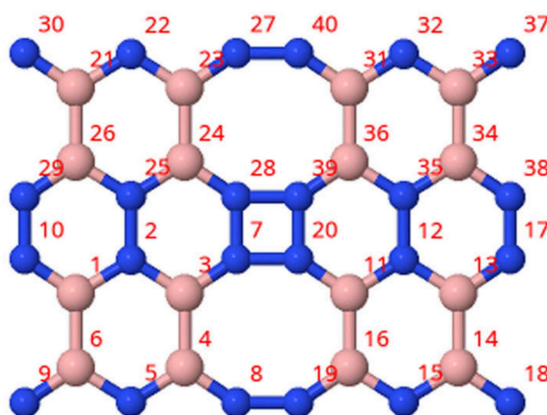


Figura A1 – Número de cada átomo utilizado nas tabelas de cargas de Hirshfeld e Bader.

Tabela A1 – Populações de carga de Hirshfeld e Bader
para a monocamada de NetY-B₄N₆.

Número do Átomo	Especie	Carga da Valência	Hirshfeld		Bader	
			dQ	Total	dQ	Total
1	B	3	0,0123	2,9877	1,0941	1,9059
2	N	5	-0,0595	5,0595	-1,0522	6,0522
3	B	3	0,0122	2,9878	1,0831	1,9169
4	B	3	0,0123	2,9877	1,0800	1,9200
5	N	5	-0,0595	5,0595	-1,0431	6,0431
6	B	3	0,0122	2,9878	1,0862	1,9138
7	N	5	0,0175	4,9825	-0,4755	5,4755
8	N	5	0,0174	4,9826	-0,4669	5,4669
9	N	5	0,0176	4,9825	-0,6502	5,6502
10	N	5	0,0175	4,9825	-0,6555	5,6555
11	B	3	0,0123	2,9877	1,0941	1,9059
12	N	5	-0,0595	5,0595	-1,0531	6,0531
13	B	3	0,0122	2,9878	1,0841	1,9159
14	B	3	0,0123	2,9877	1,0793	1,9207
15	N	5	-0,0595	5,0595	-1,0422	6,0422
16	B	3	0,0122	2,9878	1,0860	1,9140
17	N	5	0,0175	4,9825	-0,4764	5,4764
18	N	5	0,0174	4,9826	-0,4665	5,4665
19	N	5	0,0175	4,9825	-0,6494	5,6494

Número do Átomo	Especie	Carga da Valência	Hirshfeld		Bader	
			dQ	Total	dQ	Total
20	N	5	0,0175	4,9825	-0,6559	5,6559
21	B	3	0,0123	2,9877	1,0941	1,9059
22	N	5	-0,0595	5,0595	-1,0508	6,0508
23	B	3	0,0122	2,9878	1,0818	1,9182
24	B	3	0,0123	2,9877	1,0798	1,9202
25	N	5	-0,0595	5,0595	-1,0442	6,0442
26	B	3	0,01224	2,9878	1,0868	1,9132
27	N	5	0,0175	4,9825	-0,4758	5,4758
28	N	5	0,0175	4,9826	-0,4673	5,4673
29	N	5	0,0175	4,9825	-0,6491	5,6491
30	N	5	0,0174	4,9826	-0,6553	5,6553
31	B	3	0,0123	2,9877	1,0944	1,9056
32	N	5	-0,0595	5,0595	-1,0519	6,0519
33	B	3	0,0122	2,9878	1,0826	1,9174
34	B	3	0,0123	2,9877	1,0788	1,9212
35	N	5	-0,0595	5,0595	-1,0424	6,0424
36	B	3	0,0122	2,9878	1,0863	1,9137
37	N	5	0,0176	4,9825	-0,4767	5,4767
38	N	5	0,0174	4,9826	-0,4671	5,4671
39	N	5	0,0175	4,9825	-0,6484	5,6484
40	N	5	0,0175	4,9825	-0,6556	5,6556

Tabela A2 – Populações de carga de Hirshfeld e Bader para a monocamada de NetY-B₄N₆ com 16 moléculas de H₂ adsorvidas.

Número do Átomo	Especie	Carga da Valência	Hirshfeld		Bader	
			dQ	Total	dQ	Total
1	B	3	0,0248	2,9752	-1,0821	1,9179
2	N	5	-0,0549	5,0549	1,0635	6,0635
3	B	3	0,0259	2,9741	-1,0858	1,9142
4	B	3	0,0255	2,9745	-1,0828	1,9172
5	N	5	-0,0548	5,0548	1,0600	6,0600
6	B	3	0,0254	2,9746	-1,0827	1,9173
7	N	5	0,0262	4,9738	0,4748	5,4748
8	N	5	0,0260	4,9740	0,4759	5,4759

Número do Átomo	Especie	Carga da Valência	Hirshfeld		Bader	
			dQ	Total	dQ	Total
9	N	5	0,0256	4,9744	0,6535	5,6535
10	N	5	0,0258	4,9743	0,6379	5,6379
11	B	3	0,0251	2,9749	-1,0832	1,9169
12	N	5	-0,0549	5,0549	1,0621	6,0621
13	B	3	0,0257	2,9743	-1,0839	1,9161
14	B	3	0,0252	2,9748	-1,0827	1,9174
15	N	5	-0,0548	5,0548	1,0609	6,0609
16	B	3	0,0255	2,9745	-1,0830	1,9170
17	N	5	0,0256	4,9744	0,4929	5,4929
18	N	5	0,0261	4,9739	0,4703	5,4703
19	N	5	0,0263	4,9737	0,6545	5,6545
20	N	5	0,0258	4,9742	0,6545	5,6545
21	B	3	0,0248	2,9752	-1,0824	1,9176
22	N	5	-0,0549	5,0549	1,0589	6,0589
23	B	3	0,0258	2,9743	-1,0823	1,9178
24	B	3	0,0256	2,9744	-1,0851	1,9150
25	N	5	-0,0548	5,0548	1,0619	6,0619
26	B	3	0,0251	2,9749	-1,0812	1,9188
27	N	5	0,0260	4,9740	0,4782	5,4782
28	N	5	0,0264	4,9736	0,4723	5,4723
29	N	5	0,0259	4,9741	0,6388	5,6388
30	N	5	0,0257	4,9743	0,6532	5,6532
31	B	3	0,0252	2,9748	-1,0839	1,9161
32	N	5	-0,0548	5,0548	1,0637	6,0637
33	B	3	0,0256	2,9744	-1,0867	1,9133
34	B	3	0,0251	2,9749	-1,0812	1,9188
35	N	5	-0,0549	5,0549	1,0570	6,0570
36	B	3	0,0253	2,9747	-1,0821	1,9179
37	N	5	0,0261	4,9739	0,4778	5,4778
38	N	5	0,0260	4,9741	0,4901	5,4901
39	N	5	0,0259	4,9741	0,6542	5,6542
40	N	5	0,0262	4,9738	0,6539	5,6539
41	H	1	-0,0149	1,0149	0,0060	1,0060
42	H	1	0,0039	0,9961	-0,0134	0,9866
43	H	1	-0,0147	1,0147	0,0165	1,0165
44	H	1	0,0040	0,9960	-0,0231	0,9769

Número do Átomo	Especie	Carga da Valência	Hirshfeld		Bader	
			dQ	Total	dQ	Total
45	H	1	-0,0148	1,0148	0,0025	1,0025
46	H	1	0,0040	0,9960	-0,0090	0,9910
47	H	1	-0,0148	1,0148	-0,0186	0,9814
48	H	1	0,0040	0,9960	0,0117	1,0117
49	H	1	-0,0159	1,0159	-0,0055	0,9945
50	H	1	-0,0191	1,0191	-0,0104	0,9896
51	H	1	-0,0158	1,0158	-0,0075	0,9925
52	H	1	-0,0210	1,0210	-0,0089	0,9911
53	H	1	-0,0144	1,0144	-0,0077	0,9923
54	H	1	-0,0191	1,0191	-0,0097	0,9903
55	H	1	-0,0153	1,0153	-0,0106	0,9894
56	H	1	-0,0187	1,0187	-0,0075	0,9925
57	H	1	-0,0135	1,0135	-0,0058	0,9942
58	H	1	-0,0132	1,0132	-0,0072	0,9928
59	H	1	-0,0115	1,0115	-0,0134	0,9867
60	H	1	-0,0150	1,0150	0,0004	1,0004
61	H	1	-0,0124	1,0124	0,0062	1,0062
62	H	1	-0,0114	1,0114	-0,0173	0,9827
63	H	1	-0,0123	1,0123	-0,0026	0,9974
64	H	1	-0,0102	1,0102	-0,0083	0,9918
65	H	1	-0,0105	1,0105	-0,0122	0,9878
66	H	1	-0,0136	1,0136	0,0009	1,0010
67	H	1	-0,0122	1,0122	-0,0021	0,9979
68	H	1	-0,0135	1,0135	-0,0103	0,9897
69	H	1	-0,0141	1,0141	-0,0020	0,9980
70	H	1	-0,0112	1,0112	-0,0091	0,9909
71	H	1	-0,0129	1,0129	-0,0013	0,9987
72	H	1	-0,0123	1,0123	-0,0105	0,9895

Tabela A3 – Populações de carga de Hirshfeld e Bader para a monocamada de NetY-B₄N₆ com 32 moléculas de H₂ adsorvidas.

Número do Átomo	Especie	Carga da Valência	Hirshfeld		Bader	
			dQ	Total	dQ	Total
1	B	3	0,0391	2,9609	-1,4039	1,5961
2	N	5	-0,0504	5,0504	1,2730	6,2730
3	B	3	0,0413	2,9587	-1,4123	1,5877
4	B	3	0,0399	2,9602	-1,2516	1,7484
5	N	5	-0,0508	5,0508	1,4653	6,4653
6	B	3	0,0387	2,9613	-1,2536	1,7464
7	N	5	0,0306	4,9694	0,5166	5,5166
8	N	5	0,0323	4,9677	0,5512	5,5512
9	N	5	0,0298	4,9703	0,7593	5,7593
10	N	5	0,0306	4,9694	0,5198	5,5198
11	B	3	0,0395	2,9605	-1,2584	1,7416
12	N	5	-0,0510	5,0510	1,2683	6,2683
13	B	3	0,0407	2,9593	-1,2580	1,7420
14	B	3	0,0407	2,9593	-1,4080	1,5920
15	N	5	-0,0499	5,0499	1,4740	6,4740
16	B	3	0,0407	2,9593	-1,4069	1,5931
17	N	5	0,0318	4,9682	0,7590	5,7590
18	N	5	0,0308	4,9692	0,7282	5,7282
19	N	5	0,0317	4,9684	0,7224	5,7224
20	N	5	0,0302	4,9698	0,5602	5,5602
21	B	3	0,0393	2,9607	-1,2540	1,7460
22	N	5	-0,0509	5,0509	1,2652	6,2652
23	B	3	0,0410	2,9590	-1,2553	1,7447
24	B	3	0,0408	2,9592	-1,4116	1,5884
25	N	5	-0,0500	5,0500	1,4784	6,4784
26	B	3	0,0405	2,9595	-1,4100	1,5900
27	N	5	0,0324	4,9676	0,7618	5,7618
28	N	5	0,0312	4,9688	0,7277	5,7277
29	N	5	0,0307	4,9693	0,7260	5,7260
30	N	5	0,0302	4,9699	0,5555	5,5555
31	B	3	0,0393	2,9607	-1,4049	1,5951
32	N	5	-0,0503	5,0503	1,2739	6,2739
33	B	3	0,0410	2,9591	-1,4113	1,5887

Número do Átomo	Especie	Carga da Valência	Hirshfeld		Bader	
			dQ	Total	dQ	Total
34	B	3	0,0395	2,9605	-1,2533	1,7467
35	N	5	-0,0509	5,0509	1,4668	6,4668
36	B	3	0,0389	2,9611	-1,2567	1,7433
37	N	5	0,0302	4,9698	0,5182	5,5182
38	N	5	0,0315	4,9685	0,5527	5,5527
39	N	5	0,0298	4,9702	0,7632	5,7632
40	N	5	0,0314	4,9686	0,5136	5,5136
41	H	1	-0,0118	1,0118	-0,0108	0,9892
42	H	1	0,0021	0,9979	0,0136	1,0136
43	H	1	-0,0124	1,0124	0,0181	1,0181
44	H	1	0,0005	0,9995	-0,0150	0,9850
45	H	1	-0,0117	1,0117	-0,0132	0,9868
46	H	1	0,0022	0,9979	0,0157	1,0157
47	H	1	-0,0124	1,0124	0,0182	1,0182
48	H	1	0,0003	0,9997	-0,0151	0,9849
49	H	1	-0,0090	1,0090	-0,0076	0,9924
50	H	1	-0,0182	1,0182	0,0128	1,0128
51	H	1	-0,0110	1,0110	-0,0058	0,9942
52	H	1	-0,0194	1,0194	0,0129	1,0129
53	H	1	-0,0085	1,0085	-0,0056	0,9945
54	H	1	-0,0181	1,0181	0,0099	1,0099
55	H	1	-0,0108	1,0108	-0,0080	0,9920
56	H	1	-0,0193	1,0193	0,0154	1,0154
57	H	1	-0,0163	1,0163	-0,0174	0,9826
58	H	1	-0,0078	1,0078	0,0193	1,0193
59	H	1	-0,0144	1,0144	0,0134	1,0134
60	H	1	-0,0118	1,0118	-0,0115	0,9885
61	H	1	-0,0150	1,0150	-0,0106	0,9894
62	H	1	-0,0078	1,0078	0,0122	1,0122
63	H	1	-0,0163	1,0163	-0,0100	0,9900
64	H	1	-0,0083	1,0083	0,0117	1,0117
65	H	1	-0,0143	1,0143	0,0104	1,0104
66	H	1	-0,0117	1,0117	-0,0086	0,9914
67	H	1	-0,0167	1,0167	-0,0223	0,9777
68	H	1	-0,0065	1,0065	0,0240	1,0240
69	H	1	-0,0162	1,0162	-0,0115	0,9885

Número do Átomo	Especie	Carga da Valência	Hirshfeld		Bader	
			dQ	Total	dQ	Total
70	H	1	-0,0089	1,0089	0,0134	1,0134
71	H	1	-0,0154	1,0154	-0,0113	0,9887
72	H	1	-0,0091	1,0091	0,0136	1,0136
73	H	1	-0,0136	1,0136	-0,0234	0,9766
74	H	1	0,0042	0,9958	0,0264	1,0264
75	H	1	-0,0141	1,0141	-0,0183	0,9817
76	H	1	0,0034	0,9966	0,0217	1,0217
77	H	1	-0,0137	1,0137	-0,0219	0,9781
78	H	1	0,0045	0,9955	0,0252	1,0252
79	H	1	-0,0146	1,0146	-0,0202	0,9798
80	H	1	0,0030	0,9970	0,0235	1,0235
81	H	1	-0,0146	1,0146	0,0080	1,0080
82	H	1	-0,0186	1,0186	0,0009	1,0009
83	H	1	-0,0098	1,0098	-0,0086	0,9914
84	H	1	-0,0227	1,0227	0,0168	1,0168
85	H	1	-0,0135	1,0135	-0,0071	0,9929
86	H	1	-0,0185	1,0185	0,0151	1,0151
87	H	1	-0,0080	1,0080	0,0087	1,0087
88	H	1	-0,0222	1,0222	-0,0011	0,9989
89	H	1	-0,0144	1,0144	-0,0030	0,9970
90	H	1	-0,0166	1,0166	0,0053	1,0053
91	H	1	-0,0084	1,0084	0,0027	1,0027
92	H	1	-0,0139	1,0139	-0,0014	0,9986
93	H	1	-0,0171	1,0171	-0,0005	0,9995
94	H	1	-0,0161	1,0161	0,0036	1,0036
95	H	1	-0,0051	1,0051	-0,0130	0,9871
96	H	1	-0,0136	1,0136	0,0137	1,0137
97	H	1	-0,0084	1,0084	-0,0088	0,9912
98	H	1	-0,0135	1,0135	0,0098	1,0098
99	H	1	-0,0150	1,0150	0,0132	1,0132
100	H	1	-0,0173	1,0173	-0,0103	0,9897
101	H	1	-0,0051	1,0051	-0,0109	0,9891
102	H	1	-0,0139	1,0139	0,0117	1,0117
103	H	1	-0,0159	1,0159	0,0091	1,0091
104	H	1	-0,0151	1,0151	-0,0066	0,9934

