

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

“Estudo teórico das propriedades estruturais e eletrônicas de nitretos de carbono grafíticos intercalados com Na⁺ e Mg²⁺ em reações de fotocatalise de evolução de H₂”

Caio Vinícius Caetano Ribeiro da Silva

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA

Orientador(a): André Farias de Moura

*** Bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2024**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Caio Vinicius Caetano Ribeiro da Silva, realizada em 13/06/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Andre Farias de Moura (UFSCar)

Prof. Dr. Ivo Freitas Teixeira (UFSCar)

Prof. Dr. Kalil Bernardino (UFSCar)

Profa. Dra. Ana Clécia Santos de Alcântara (UFMA)

Prof. Dr. Ataulpa Albert Carmo Braga (USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

“A vida é uma novela, se ainda não deu certo é porque ainda não terminou.”

Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior (*In memoriam*)

Agradecimentos

Inicialmente agradeço a Deus pela minha existência e por me conduzir à conclusão deste trabalho, colocando sempre em meu caminho pessoas especiais.

Aos meus pais, por sempre me apoiarem e não medirem esforços para me ajudar a conseguir realizar com êxito os meus projetos de vida.

Agradeço também à Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao meu orientador, o Professor Dr. André Farias de Moura pela excelente orientação, disponibilidade e companheirismo, com o qual aprendi muito ao longo do doutorado.

Ao Programa PrInt – Capes pela bolsa de doutorado sanduíche no exterior, ao Prof. Dr. Leonardo Silva Santos pela orientação e acolhimento no exterior, e a todos os amigos que fiz no Chile, pelo amplo companheirismo e aprendizado que me proporcionaram quando estive fora do país.

Ao Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC), pelos recursos computacionais concedidos para realização deste trabalho no supercomputador Santos Dumont.

A todos os meus amigos, que sempre me apoiaram e ajudaram a me tornar a pessoa que sou hoje, influenciando e ajudando no meu desenvolvimento, evolução e aprendizado.

E *in memoriam* ao meu orientador de mestrado Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior, por ter me ajudado inúmeras vezes ao longo de minha trajetória, auxiliando inclusive para o meu ingresso no doutorado da UFSCar, e que nos deixou dias antes da defesa desta tese.

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

Lista de Abreviaturas

C ₃ N ₄	Nitreto de carbono
g-C ₃ N ₄	Nitreto de carbono grafítico
GROMACS	<i>Groningen machine for chemical simulations</i>
M-PHI	Poli(imida) de Heptazina intercalada com metais alcalinos
Na-PHI	Poli(imida) de Heptazina intercalada com íons Na ⁺
NTO	<i>Natural transition orbital</i>
NVT	Número de partículas, volume e temperatura constantes
NPT	Número de partículas, pressão e temperatura constantes
Mg-PHI	Poli(imida) de Heptazina intercalada com íons Mg ²⁺
PHI	Poli(imida) de Heptazina
RDF	<i>Radial distribution function</i>
sTDA	<i>Simplified Tamm-Dancoff approximation</i>
TDA	<i>Tamm-Dancoff approximation</i>
TDDFT	<i>Time-dependent density functional theory</i>
TIP3P	<i>Transferable intermolecular potential with 3 points</i>
VMD	<i>Visual molecular dynamics</i>

Lista de Tabelas

TABELA 3.1 – PORCENTAGENS EM MASSA DE H ₂ O, N, C, H, Na ⁺ E Mg ²⁺ , PARA O NA-PHI E MG-PHI EXPERIMENTAL EM COMPARAÇÃO COM OS MODELOS TEÓRICOS CONTENDO O MÍNIMO E O MÁXIMO DA PORCENTAGEM DE ÁGUA EXPERIMENTAL DENTRO DOS POROS.	39
TABELA 3.2 – CORRESPONDÊNCIA ENTRE O TIPO ATÔMICO DEFINIDO POR SIMETRIA (ILUSTRADOS NA FIGURA 3.12) DAS FOLHAS DE PHI COM O TIPO ATÔMICO DO CAMPO DE FORÇA CHARMM36, E AS SUAS RESPECTIVAS CARGAS PARCIAIS.	43
TABELA 4.1 – NÚMEROS DE COORDENAÇÃO PARA O CÁTION Na ⁺ AO REDOR DOS NITROGÊNIOS N1, N2 E N3 DE CADA SISTEMA ATÉ A PRIMEIRA CAMADA DE COORDENAÇÃO (VALORES CALCULADOS USANDO A POSIÇÃO DO MÍNIMO APÓS O PRIMEIRO PICO).	51
TABELA 4.2 – POSIÇÃO DOS MÁXIMOS DOS PICOS PARA AS CORRELAÇÕES N1-NA, N2-NA E N3-NA DAS RDFs DA FIGURA 4.3.	54
TABELA 4.3 – NÚMEROS DE COORDENAÇÃO PARA O CÁTION Mg ²⁺ AO REDOR DOS NITROGÊNIOS N1, N2 E N3 DE CADA SISTEMA ATÉ A PRIMEIRA CAMADA DE COORDENAÇÃO (VALORES CALCULADOS USANDO A POSIÇÃO DO MÍNIMO APÓS O PRIMEIRO PICO).	56
TABELA 4.4 – POSIÇÃO DOS MÁXIMOS DOS PICOS DAS RDFs DA FIGURA 4.8. ...	57
TABELA 4.5 – QUANTIDADES MÉDIAS DE CÁTIONS E MOLÉCULAS DE ÁGUA POR PORO NOS SISTEMAS NA-PHI E MG-PHI COM 3 CAMADAS.	59
TABELA 4.6 – NÚMEROS DE COORDENAÇÃO PARA O OXIGÊNIO DA ÁGUA AO REDOR DE CADA CÁTION PRESENTE NOS SISTEMAS (Na ⁺ E Mg ²⁺).	59
TABELA 4.7 – NÚMEROS DE COORDENAÇÃO PARA OS HIDROGÊNIOS DA ÁGUA AO REDOR DOS NIROGÊNIOS N1, N2 E N3, ATÉ A PRIMEIRA CAMADA DE COORDENAÇÃO (VALORES CALCULADOS USANDO A POSIÇÃO DO MÍNIMO APÓS O PRIMEIRO PICO).	62
TABELA 4.8 – CARGAS CM5 MÉDIAS DOS OXIGÊNIOS E HIDROGÊNIOS DAS MOLÉCULAS DE ÁGUA AO REDOR DE CADA CÁTION, EM COMPARAÇÃO COM AS CARGAS CM5 DE UMA MOLÉCULA DE ÁGUA ISOLADA, USANDO O HAMILTONIANO GFN1-xTB.	79

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 – ILUSTRAÇÃO DA ESTRUTURA DE ALGUNS NANOMATERIAIS 2D. ADAPTADO DE HU ¹	2
FIGURA 1.2 – ESTRUTURA DO POLÍMERO MELON. ADAPTADO DE SCHWARZER ⁷⁴	4
FIGURA 1.3 – REPRESENTAÇÃO DE ALGUNS POLIMORFOS DO NITRETO DE CARBONO. AS ESFERAS BRANCAS E PRETAS REPRESENTAM OS ÁTOMOS DE C E N, RESPECTIVAMENTE. ADAPTADO DE WANG ⁸⁰	5
FIGURA 1.4 – ESTRUTURA DA (A) TRIAZINA E (B) HEPTAZINA (TRI-S-TRIAZINA). ADAPTADO DE WANG ⁸²	6
FIGURA 1.5 – REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA POLI(IMIDA) DE HEPTAZINA. ADAPTADO DE ALTAN ⁹²	7
FIGURA 1.6 – NÚMERO DE ARTIGOS PUBLICADOS SOBRE O NITRETO DE CARBONO POR ANO DE PUBLICAÇÃO.	8
FIGURA 1.7 – ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE FOTÓLISE DA ÁGUA ⁹⁵	9
FIGURA 1.8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SÍNTESE DO G-C ₃ N ₄ . ADAPTADO DE MADKOUR ⁹⁸	10
FIGURA 1.9 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ANEL DE IMIDA DE HEPTAZINA COM CONTRA-ÍONS DE K ⁺ . ADAPTADO DE SAVATEEV ¹²⁰	12
FIGURA 3.1 – REPRESENTAÇÃO DO GRID AO REDOR DE UMA MONOCAMADA DE PHI. AS ESFERAS VERDE, AZUL E BRANCA REPRESENTAM OS ÁTOMOS C, N E H, RESPECTIVAMENTE, ENQUANTO OS PONTOS PRETOS REPRESENTAM OS PONTOS DO GRID.	23
FIGURA 3.2 – REPRESENTAÇÃO DE UMA LIGAÇÃO DE HALOGÊNIO FRACA. ADAPTADO DE GUO ET AL ¹⁴⁹	28
FIGURA 3.3 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM) PARA O MG-PHI (À ESQUERDA), E A ESTRUTURA OTIMIZADA DA MONOCAMADA DE PHI NO VÁCUO COM CARGA -30 USANDO O HAMILTONIANO GFN1-xTB ¹⁴⁶ (À DIREITA), CONSTRUÍDA A PARTIR DA IMAGEM DE HRTEM. AS ESFERAS AZUIS, PRETAS E BRANCAS REPRESENTAM OS ÁTOMOS DE N, C E H, RESPECTIVAMENTE, ENQUANTO OS N COM CÍRCULOS VERMELHOS REPRESENTAM OS NITROGÊNIOS CARREGADOS NEGATIVAMENTE.	35
FIGURA 3.4 – ESQUEMA DE ADIÇÃO DE Na ⁺ À MONOCAMADA PHI ATRAVÉS DO SOFTWARE THEMIS. A ESFERAS VERDE, AZUL, BRANCA E LARANJA REPRESENTAM OS ÁTOMOS DE C, N, H E Na, RESPECTIVAMENTE. NO GRID, OS PONTOS AZUIS E VERMELHOS REPRESENTAM AS REGIÕES DE ENERGIA LIVRE MENOS E MAIS NEGATIVAS, RESPECTIVAMENTE.	36

- FIGURA 3.5 – ILUSTRAÇÃO DA (A) VISTA FRONTAL E (B) LATERAL DA POSIÇÃO DO GRID NA MONOCAMADA DE NA-PHI. AS ESFERAS VERDE CLARO, AZUL, BRANCA E LARANJA REPRESENTAM OS ÁTOMOS DE C, N, H E NA, ENQUANTO AS ESFERAS PRETAS REPRESENTAM OS PONTOS DO GRID..... 36
- FIGURA 3.6 – REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS INICIAIS DE NA-PHI COM (A) UMA, (B) DUAS E (C) TRÊS CAMADAS. A PRIMEIRA, SEGUNDA E TERCEIRA CAMADA ESTÃO REPRESENTADAS EM PRETO, CINZA E VERMELHO, RESPECTIVAMENTE. AS ESFERAS LARANJAS REPRESENTAM OS CÁTIOS Na^+ . 37
- FIGURA 3.7 – ESQUEMA PARA A SUBSTITUIÇÃO DE Na^+ POR Mg^{2+} ATÉ A PROPORÇÃO 4:3 $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$. AS ESFERAS AZUL, PRETA E BRANCA REPRESENTAM OS ÁTOMOS DE C, N E H, RESPECTIVAMENTE, ENQUANTO QUE AS ESFERAS ROSAS E LARANJAS REPRESENTAM RESPECTIVAMENTE OS CÁTIOS Mg^{2+} E Na^+ 38
- FIGURA 3.8 – REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS INICIAIS DE MG-PHI COM UMA, DUAS E TRÊS CAMADAS. A PRIMEIRA, SEGUNDA E TERCEIRA CAMADA ESTÃO REPRESENTADAS EM PRETO, CINZA E VERMELHO, RESPECTIVAMENTE. AS ESFERAS LARANJAS E ROSAS REPRESENTAM OS CÁTIOS Na^+ E Mg^{2+} , RESPECTIVAMENTE..... 38
- FIGURA 3.9 – ILUSTRAÇÃO DO MODELO DE PHI COM OS CÁTIOS Na^+ (ESFERAS LARANJAS) EM POSIÇÕES QUE PRESERVAM A SIMETRIA DA FOLHA. AS ESFERAS AZUIS, PRETAS E BRANCAS, REPRESENTAM RESPECTIVAMENTE OS ÁTOMOS DE C, N E H. 40
- FIGURA 3.10 – REPRESENTAÇÃO DOS MODELOS INICIAIS COM ROTAÇÕES ENTRE 0° A 60° ENTRE DUAS FOLHAS DE NA-PHI..... 41
- FIGURA 3.11 – ILUSTRAÇÃO DAS MOLÉCULAS DE GUANIDINA (À ESQUERDA), PIRIDINA (AO CENTRO) E ANILINA (À DIREITA), COM OS PRINCIPAIS TIPOS ATÔMICOS, UTILIZADOS NESTE TRABALHO, EM DESTAQUE. 42
- FIGURA 3.12 – TIPOS ATÔMICOS DEFINIDOS NO MODELO DA FOLHA DE PHI. 43
- FIGURA 3.13 – MODELO DE MG-PHI USADO EM CÁLCULOS sTDA-xTB, ONDE AS ESFERAS ROSAS, AZUIS, BRANCAS, VERMELHAS, LARANJA E ROSA REPRESENTAM OS ÁTOMOS DE C, N, H, O, NA E MG, RESPECTIVAMENTE, ENQUANTO AS ESFERAS AMARELAS REPRESENTAM OS 21 CÁTIOS Na^+ EXTRAS ADICIONADOS PARA NEUTRALIZAR O SISTEMA. 46
- FIGURA 4.1 – REPRESENTAÇÃO DO ÚLTIMO PASSO DA TRAJETÓRIA PARA O NA-PHI E MG-PHI COM UMA, DUAS, TRÊS CAMADAS, EM SOLUÇÃO AQUOSA. AS MOLÉCULAS DE ÁGUA FORAM SUPRIMIDAS PARA MELHORAR A VISUALIZAÇÃO. 48
- FIGURA 4.2 – ENERGIAS TOTAIS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE SIMULAÇÃO PARA CADA DINÂMICA MOLECULAR EM SOLUÇÃO AQUOSA NO *ENSEMBLE* NPT. A MÉDIA MÓVEL DA ENERGIA TOTAL FOI FEITA A CADA 200 PONTOS, REPRESENTADA PELA CURVA VERMELHA. 49

- FIGURA 4.3 – DISTRIBUIÇÃO RADIAL DE PARES PARA AS CORRELAÇÕES ENTRE CADA NITROGÊNIO DOS POROS E O Na^+ , NO NA-PHI E MG-PHI COM UMA, DUAS E TRÊS CAMADAS. AS CORES DAS CURVAS CORRESPONDEM ÀS CORES DOS ÁTOMOS NA ESTRUTURA DA PARTE INFERIOR ESQUERDA. A ESCALA DOS GRÁFICOS FOI FIXADA LEVANDO EM CONTA AS CORRELAÇÕES MAIS INTENSAS OBSERVADAS ENTRE TODOS OS SISTEMAS PARA PERMITIR UMA COMPARAÇÃO VISUAL DIRETA ENTRE TODOS OS CASOS CONSIDERADOS. PARA OS SISTEMAS COM 3 CAMADAS, FORAM SEPARADAS AS CORRELAÇÕES COM A CAMADA INTERNA (PARTE INFERIOR CENTRAL) DAS CORRELAÇÕES COM AS CAMADAS EXTERNAS (PARTE INFERIOR DIREITA). 50
- FIGURA 4.4 – REPRESENTAÇÃO DA VISUALIZAÇÃO LATERAL DO ÚLTIMO PASSO DA TRAJETÓRIA PARA O NA-PHI (PARTE SUPERIOR) E MG-PHI (PARTE INFERIOR) COM UMA, DUAS E TRÊS CAMADAS, EM SOLUÇÃO AQUOSA. AS MOLÉCULAS DE ÁGUA BEM COMO OS CÁTIOS QUE NÃO ESTAVAM DENTRO DOS POROS FORAM SUPRIMIDOS PARA MELHORAR A VISUALIZAÇÃO. 51
- FIGURA 4.5 – REPRESENTAÇÃO DO VOLUME EXCLUÍDO AO REDOR DE UM NITROGÊNIO N_2 . A ESFERA AZUL PONTILHADA REPRESENTA O VOLUME A UMA DISTÂNCIA DE 3.6 Å DO NITROGÊNIO N_2 AO CENTRO (ESFERA VERMELHA). TODOS OS ÁTOMOS QUE ESTÃO DENTRO DESTA DISTÂNCIA ESTÃO COLORIDOS, SENDO QUE AS ESFERAS AZUL, VERDE E LARANJA REPRESENTAM OS ÁTOMOS DE C, N E Na^+ , E AS MOLÉCULAS NA REPRESENTAÇÃO DE BASTÃO CORRESPONDEM ÀS MOLÉCULAS DE ÁGUA. 52
- FIGURA 4.6 – REPRESENTAÇÃO DO ÚLTIMO PASSO DA TRAJETÓRIA PARA AS DM COM AS ESTRUTURAS DE NA-PHI E MG-PHI COM 3 CAMADAS, SUPRIMINDO AS MOLÉCULAS DE ÁGUA E OS ÍONS QUE ESTAVAM FORA DOS POROS. 53
- FIGURA 4.7 – REPRESENTAÇÃO DO ÚLTIMO PASSO DA TRAJETÓRIA PARA AS DM COM AS ESTRUTURAS DE NA-PHI COM 2 CAMADAS (À ESQUERDA) E 3 CAMADAS (À DIREITA), SUPRIMINDO AS MOLÉCULAS DE ÁGUA E OS ÍONS QUE ESTAVAM FORA DOS POROS, E DESTACANDO AS INTERAÇÕES $\text{N}_3\text{-Na}$ 54
- FIGURA 4.8 – DISTRIBUIÇÃO RADIAL DE PARES PARA AS CORRELAÇÕES ENTRE CADA TIPO DE NITROGÊNIO DOS POROS DO MG-PHI E OS CÁTIOS Mg^{2+} , PARA OS SISTEMAS COM UMA, DUAS E TRÊS CAMADAS. AS CORES DAS CURVAS CORRESPONDEM ÀS CORES DOS ÁTOMOS NA ESTRUTURA DA PARTE INFERIOR ESQUERDA. A ESCALA DOS GRÁFICOS FOI FIXADA LEVANDO EM CONTA AS CORRELAÇÕES MAIS INTENSAS OBSERVADAS ENTRE TODOS OS SISTEMAS PARA PERMITIR UMA COMPARAÇÃO VISUAL DIRETA ENTRE TODOS OS CASOS CONSIDERADOS. 55
- FIGURA 4.9 – VISUALIZAÇÃO DO ÚLTIMO PASSO DA TRAJETÓRIA DO MG-PHI PARA A MONOCAMADA (À ESQUERDA) E PARA O SISTEMA COM 3 CAMADAS (À

DIREITA), MOSTRANDO ALGUMAS DISTÂNCIAS N1-MG REPRESENTATIVAS EM RELAÇÃO AOS MÁXIMOS DOS PICOS.....	57
FIGURA 4.10 – VISUALIZAÇÃO DO ÚLTIMO PASSO DA TRAJETÓRIA COM 3 CAMADAS DE NA-PHI (À ESQUERDA) E MG-PHI (À DIREITA), MOSTRANDO AS ÁGUAS E OS CÁTIONS QUE PERMANECEM DENTRO DOS POROS.	58
FIGURA 4.11 – DISTRIBUIÇÃO RADIAL DE PARES PARA AS CORRELAÇÕES ENTRE OS CÁTIONS (Na^+ E Mg^{2+}) DE CADA SISTEMA E OS OXIGÊNIOS (OW) DAS MOLÉCULAS.	59
FIGURA 4.12 – DISTRIBUIÇÃO RADIAL DE PARES PARA AS CORRELAÇÕES ENTRE CADA NITROGÊNIO DOS POROS DE PHI E OS HIDROGÊNIOS (HW) DA ÁGUA. AS CORES DAS CURVAS CORRESPONDEM ÀS CORES DOS ÁTOMOS NA ESTRUTURA DA PARTE INFERIOR ESQUERDA.....	60
FIGURA 4.13 – DISTRIBUIÇÃO RADIAL DE PARES PARA AS CORRELAÇÕES ENTRE OS HIDROGÊNIOS (HW) E OS OXIGÊNIOS (OW) DAS MOLÉCULAS DE ÁGUA EM TODOS OS SISTEMAS.	61
FIGURA 4.14 – VISUALIZAÇÃO DO ÚLTIMO PASSO DA TRAJETÓRIA DOS SISTEMAS COM 3 CAMADAS PARA O (A) NA-PHI E (B) MG-PHI, DANDO DESTAQUE PARA AS MOLÉCULAS DE ÁGUA AO REDOR DE CADA CÁTION NO PORO CENTRAL.	63
FIGURA 4.15 – VISUALIZAÇÃO DO ÚLTIMO PASSO DA TRAJETÓRIA PARA CADA SISTEMA, MOSTRANDO AS MOLÉCULAS DE ÁGUA CONFINADAS DENTRO DE CADA PORO, E DESTACANDO OS NITROGÊNIOS N1, N2 E N3.....	64
FIGURA 4.16 – MÉDIAS MÓVEIS COM 20 PONTOS PARA A ENERGIA TOTAL DE CADA ROTAÇÃO INICIAL.	65
FIGURA 4.17 – MÉDIAS MÓVEIS COM 20 PONTOS PARA AS COMPONENTES DE ENERGIA COULOMBIANA E DE LENNARD-JONES DAS INTERAÇÕES: PHI-PHI, PHI-NA E NA-NA.....	67
FIGURA 4.18 – MÉDIAS MÓVEIS COM 20 PONTOS PARA AS COMPONENTES DE ENERGIA COULOMBIANA DAS INTERAÇÕES: N1-NA, N2-NA, N3-NA E NR-NA.	68
FIGURA 4.19 – ÚLTIMO PASSO DA TRAJETÓRIA PARA OS SISTEMAS COM ROTAÇÕES INICIAIS DE 10° , 20° E 30° , DESTACANDO OS NITROGÊNIOS N1, N2 E N3 EM CADA PORO.....	69
FIGURA 4.20 – (A) DISTRIBUIÇÃO RADIAL DE PARES MÉDIA PARA O NA-PHI EM RELAÇÃO AO EXPERIMENTAL, E (B) DISTRIBUIÇÃO RADIAL DE PARES PARCIAL PARA AS CORRELAÇÕES ENTRE O Na^+ E OS NITROGÊNIOS N1, N2, N3 E NR. AS CURVAS FORAM SUAVIZADAS USANDO A MÉDIA MÓVEL COM 20 PONTOS.....	70
FIGURA 4.21 – DISTÂNCIA EM ANGSTONS (\AA) ENTRE O N1 E O NR EM UMA MESMA FOLHA DE PHI.....	71
FIGURA 4.22 – DISTRIBUIÇÃO RADIAL DE PARES PARCIAL PARA AS CORRELAÇÕES (A) N1-NA, (B) N2-NA, (C) N3-NA E (D) NR-NA.....	72

- FIGURA 4.23 – REPRESENTAÇÃO DO ÚLTIMO PASSO DA TRAJETÓRIA DO NA-PHI COM ROTAÇÃO FINAL DE 60° , DESTACANDO OS CÁTIOS Na^+ PRÓXIMOS DOS NITROGÊNIOIS N1..... 73
- FIGURA 4.24 – ESPECTRO UV-VIS EXPERIMENTAL E SIMULADO. O ESPECTRO SIMULADO CORRESPONDE A 15.086 ESTADOS EXCITADOS CUJAS FORÇAS DO OSCILADOR FORAM CONVOLUÍDAS USANDO UM ALARGAMENTO GAUSSIANO COM LARGURA TOTAL NA METADE DO MÁXIMO DE 0,2 eV (O ESPECTRO SIMULADO FOI DESLOCADO PARA O AZUL EM 35 nm PARA MELHORAR A CORRESPONDÊNCIA COM A CURVA EXPERIMENTAL). 74
- FIGURA 4.25 – REPRESENTAÇÃO DOS ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO MÉDIOS (NTOs) COM PROBABILIDADE DE 0,99 (À ESQUERDA) E 0,90 (À DIREITA) DE ENCONTRAR O BURACO (ISOSUPERFÍCIE AZUL) E A CARGA (ISOSUPERFÍCIE VERDE) PARA A TRANSIÇÃO COM A MAIOR FORÇA DE OSCILADOR (420,157 nm) MAIS PRÓXIMA DO COMPRIMENTO DE ONDA DE IRRADIAÇÃO EXPERIMENTAL. AS INSERÇÕES NO QUADRO À DIREITA REPRESENTAM A VISÃO DETALHADA DA ISOSUPERFÍCIE DO NTO CARGA DENTRO DO PORO CENTRAL DO PHI, O PAINEL SUPERIOR REPRESENTA A VISTA SUPERIOR E O PAINEL INFERIOR REPRESENTA A VISTA LATERAL. 75
- FIGURA 4.26 – REPRESENTAÇÃO DOS ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO MÉDIOS (NTOs) COM PROBABILIDADE DE 0,99 (À ESQUERDA) E 0,90 (À DIREITA) DE ENCONTRAR O BURACO (ISOSUPERFÍCIE AZUL) E A CARGA (ISOSUPERFÍCIE VERDE) PARA A TRANSIÇÃO COM A SEGUNDA MAIOR FORÇA DE OSCILADOR (420,073 nm) MAIS PRÓXIMA DO COMPRIMENTO DE ONDA DE IRRADIAÇÃO EXPERIMENTAL. AS INSERÇÕES NO QUADRO À DIREITA REPRESENTAM A VISÃO DETALHADA DO NTO CARGA DENTRO DO PORO CENTRAL DO PHI, O PAINEL SUPERIOR REPRESENTA O NTO CARGA NA VISTA LATERAL, ENQUANTO QUE O PAINEL INFERIOR REPRESENTA NTO BURACO NA VISTA LATERAL..... 76
- FIGURA 4.27 – REPRESENTAÇÃO DOS ORBITAIS DE TRANSIÇÃO NATURAL MÉDIOS (NTOs) COM PROBABILIDADE DE 0,90 DE ENCONTRAR O BURACO (ISOSUPERFÍCIE AZUL) E A CARGA (ISOSUPERFÍCIE VERDE) PARA A TRANSIÇÃO COM A SEGUNDA MAIOR FORÇA DE OSCILADOR MAIS PRÓXIMA DO COMPRIMENTO DE ONDA DE IRRADIAÇÃO EXPERIMENTAL, DESTACANDO (EM SUPERFÍCIE DE VAN DER WAALS) A MOLÉCULA DE ÁGUA COM MAIOR PROBABILIDADE DE TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA. OS PAINÉIS SUPERIORES REPRESENTAM A VISTA LATERAL, ENQUANTO QUE OS PAINÉIS INFERIORES A VISTA SUPERIOR. OS PAINÉIS À ESQUERDA EVIDENCIAM O NTO BURACO, ENQUANTO QUE OS DA DIREITA EVIDENCIAM APENAS O NTO CARGA. 77
- FIGURA 4.28 – REPRESENTAÇÃO DOS ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO MÉDIOS (NTOs) COM PROBABILIDADE DE 0,99 (À ESQUERDA) E 0,90 (À DIREITA) DE ENCONTRAR O BURACO (ISOSUPERFÍCIE AZUL) E A CARGA (ISOSUPERFÍCIE

- VERDE) PARA A TRANSIÇÃO COM A TERCEIRA MAIOR FORÇA DE OSCILADOR (419,256 nm) MAIS PRÓXIMA DO COMPRIMENTO DE ONDA DE IRRADIAÇÃO EXPERIMENTAL. AS INSERÇÕES NO QUADRO À DIREITA REPRESENTAM A VISÃO DETALHADA DA ISOSUPEFÍCIE DO NTO CARGA DENTRO DO PORO CENTRAL DO PHI, O PAINEL SUPERIOR REPRESENTA A VISTA SUPERIOR E O PAINEL INFERIOR REPRESENTA A VISTA LATERAL. 78
- FIGURA A.1 – VETORES (EM AZUL) FORMADOS PELOS PONTOS A, D, E E F DOS VÉRTICES DO PORO DE PHI (PONTOS AMARELOS) VISTOS DE MANEIRA FRONTAL (À ESQUERDA) E LATERAL (À DIREITA). OS PONTOS ROSAS REPRESENTAM OS PONTOS FORMADOS A PARTIR DA COMBINAÇÃO LINEAR DESSES VETORES COM A CONDIÇÃO DE QUE $0 \leq a, b, c \leq 1$ 97
- FIGURA A.2 – NA PARTE SUPERIOR, A REPRESENTAÇÃO DOS 9 VETORES TRAÇADOS PARA CONSTRUIR OS 9 PARALELEPÍPEDOS, REPRESENTADOS NA PARTE INFERIOR. NA PARTE INFERIOR DIREITA, OS 3 PARALELEPÍPEDOS FORAM SOBREPOSTOS PARA QUE FOSSE DESTACADO A REGIÃO DE INTERSECÇÃO ENTRE ELES. 98
- FIGURA B.1 – REPRESENTAÇÃO DE UM FRAME DA TRAJETÓRIA, EM QUE UM VÉRTICE DO PORO CENTRAL (ESFERAS AMARELAS) APARECE NA ARESTA DE CIMA, ENQUANTO OS OUTROS DOIS VÉRTICES APARECEM NA ARESTA DEBAIXO. O TRIÂNGULO LARANJA REPRESENTA A REGIÃO FORMADA POR ESSES 3 VÉRTICES..... 106
- FIGURA B.2 – VETORES (EM AZUL) UTILIZADOS PARA ALINHAR A ESTRUTURA EM UMA ORIENTAÇÃO FIXA NO ESPAÇO. AS ESFERAS AMARELAS REPRESENTAM OS NITROGÊNIO UTILIZADOS PARA TRAÇAR OS VETORES. 107

Resumo:

ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NITRETOS DE CARBONO GRAFÍTICOS INTERCALADOS COM Na^+ E Mg^{2+} EM REAÇÕES DE FOTOCATÁLISE DE EVOLUÇÃO DE H_2 . O nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) é um material semiconductor repleto de anéis de nitrogenados (poros) ao longo de sua estrutura e constituído por várias camadas unidas por forças de van der Waals. Uma de suas potenciais aplicações é como fotocatalisador em reações de evolução de H_2 . Recentemente, nitretos de carbono grafíticos intercalados com metais alcalinos ou alcalinos terrosos em sua estrutura, também conhecidos por sais de álcalis de poli(imida) de heptazina (M-PHI), apresentaram atividade fotocatalítica superior ao $\text{g-C}_3\text{N}_4$ convencional. Diante desta evidência experimental, foram estudados os materiais Na-PHI e Mg-PHI através de simulações de dinâmica molecular clássica e cálculos de estados excitados, a fim de entender melhor a organização dos cátions ao longo da estrutura deste material, o papel deles nas reações de fotocatalise de evolução de H_2 , e o motivo do Mg-PHI possuir atividade fotocatalítica superior ao Na-PHI. Nas dinâmicas moleculares, verificou-se que a posição preferencial do cátion Na^+ era sempre o mais próximo possível dos vértices dos anéis deste material, e à medida que o número de camadas aumentava, a quantidade de Na^+ confinado dentro dos anéis também aumentava. Além disso, foi observado ao longo da trajetória de dinâmica molecular que havia sempre uma quantidade inferior de cátions dentro dos poros do Mg-PHI em comparação ao Na-PHI, permitindo assim que houvesse mais espaço para as moléculas de água se acomodarem dentro dos poros. Esta primeira diferença entre os dois sistemas pode ser considerada uma das razões para que atividade fotocatalítica do Mg-PHI seja maior que a do Na-PHI. Outro fator que também pode contribuir para isso, é a presença de uma camada de hidratação maior ao redor do Mg^{2+} , o que leva à hipótese de que o papel dos cátions nestas reações seja o de estabilizar as moléculas de água dentro dos poros. Os cálculos de estados excitados corroboram com essa hipótese, uma vez que a análise dos orbitais naturais de transição (NTO) em torno da região experimental de interesse (420 nm) mostrou que na transição de maior força de oscilador (mais provável), o NTO buraco encontra-se muito mais localizado na folha de PHI, enquanto que o NTO carga encontra-se localizado tanto nas folhas de PHI quanto nas moléculas de água ao redor dos cátions Mg^{2+} no poro central, indicando assim que há uma probabilidade dos fotoelétrons saírem das folhas de PHI e irem para as moléculas de água da esfera de hidratação do Mg^{2+} . Padrão similar também foi encontrado nos NTOs para a transição com a segunda maior força de oscilador nesta região, embora nesta houvesse maior probabilidade de recombinação dos pares elétron-buraco do que a transferência do fotoelétron para a molécula de água.

Abstract:

THEORETICAL STUDY OF THE STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF GRAPHIC CARBON NITRIDES INTERCALATED WITH Na^+ AND Mg^{2+} IN PHOTOCATALYTIC HYDROGEN EVOLUTION REACTIONS. Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) is a semiconductor material with many nitrogen rings (pores) throughout its structure and constituted by several layers stacked on top of each other united by van der Waals forces. One of its potential applications is as a photocatalyst in hydrogen evolution reactions. Recently, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ intercalated with alkali or alkaline earth metals in its structure, also known as poly(heptazine imide) alkali metal salts (M-PHI), showed superior photocatalytic activity than conventional $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Given this experimental evidence, the materials Na-PHI and Mg-PHI were studied through classical molecular dynamics simulations and excited state calculations, in order to better understand the organization of cations throughout the structure of this material, their role in photocatalytic hydrogen evolution reactions, and the reason why Mg-PHI has higher photocatalytic activity than Na-PHI. In molecular dynamics simulation, it was found that the preferred position of the Na^+ cation was always as close as possible to the vertice's pores of this material, and as the number of layers increased, the amount of Na^+ confined inside the pores also increased. Furthermore, it was observed throughout the molecular dynamics trajectory that there was always a smaller amount of cations inside the pores of Mg-PHI compared to Na-PHI, thus allowing more space for water molecules to accommodate themselves inside. This first difference between these two systems can be considered one of the reasons why the photocatalytic activity of Mg-PHI is greater than Na-PHI. Another factor that may also contribute to this is the presence of a larger hydration layer around the Mg^{2+} , which leads to the hypothesis that the role of cations in these reactions is to stabilize the water molecules inside the pores. The excited state calculations corroborate to this hypothesis, since the analysis of the natural transition orbitals (NTO) around the experimental region of interest (420 nm) showed that in the transition with the highest oscillator strength (most probable), the NTO hole is much more localized in the PHI sheet, while the NTO particle is located both in the PHI sheets and in the water molecules around the Mg^{2+} cations inside the central pore, thus indicating that there is a probability of photoelectrons be transferred from the PHI sheets to the water molecules belonging the Mg^{2+} solvation sphere. A similar pattern was also found in the NTOs for the transition with the second highest oscillator strength in this region, although in this transition there was a higher probability of electron-hole recombination than the photoelectron transfer to the water molecule.

Sumário

1 – Introdução	1
1.1 – Nanomateriais bidimensionais	1
1.2 – Nitretos de Carbono (C₃N₄)	3
1.3 – Nitretos de carbono grafíticos intercalados com metais alcalinos (M-PHI).....	10
2 – Objetivos	14
3 – Metodologia	15
3.1 – Fundamentos de dinâmica molecular clássica.....	15
3.2 – Fundamentos de busca configuracional usando mecânica estatística	21
3.3 – Fundamentos do método xTB	24
3.4 – Fundamentos do método sTDA-xTB	31
3.5 – Sistemas modelo.....	34
3.6 – Parâmetros utilizados nas simulações e protocolo de dinâmica molecular.....	41
3.7 – Cálculos de estados excitados	45
4 – Resultados e discussões.....	48
4.1 – Análise da distribuição dos cátions nos poros do PHI em solução aquosa	48
4.2 – Análise das ligações de hidrogênio nos poros das folhas de PHI ..	60
4.1 – Estudo da orientação relativa entre duas folhas de PHI	65
4.1.1 – Análise energética dos dímeros	65
4.1.2 – Estudo da distribuição dos íons nas folhas	69
4.2 – Análise de estados excitados da folha de PHI com 3 camadas em água	73
5 – Conclusões	80
6 – Atividades futuras.....	81
Referências bibliográficas	82
Apêndice A. Algoritmo para contar o número de moléculas e cátions dentro dos poros de PHI.	96
Código-fonte em TCL	99

Apêndice B. Algoritmo para fixar a orientação da estrutura de PHI no espaço. 106

Código-fonte em TCL 109

1 – Introdução

1.1 – Nanomateriais bidimensionais

Os nanomateriais bidimensionais (2D) são uma classe de materiais com estruturas semelhantes a folhas, cuja espessura é tipicamente menor que 5 nm, enquanto que as demais dimensões podem ser maiores que 100 nm. Esses materiais são conhecidos por possuírem uma grande área superficial e alta anisotropia, devido ao seu tamanho e forma¹.

O estudo acerca dos nanomateriais 2D teve início em 2004, quando NOVOSELOV² e colaboradores descobriram o grafeno a partir da esfoliação do grafite, o qual se caracteriza por ser uma folha de carbono com a espessura de um átomo de carbono, em que os átomos estão dispostos em um arranjo hexagonal, formando uma geometria que lembra um favo de mel. Em linhas gerais, o grafite é um material formado por várias camadas de grafeno empilhadas umas sobre as outras, unidas por forças de van der Waals. Embora o grafeno seja o constituinte básico do grafite, ele exibe propriedades físicas bem diferentes deste último^{3,4}, como por exemplo, alta condutividade térmica⁵ (em torno de $5.000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ contra $390 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ no plano basal do grafite e $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ na direção axial⁶) e resistência mecânica superior (módulo de Young de 1 TPa ⁷ contra 36.5 GPa de um cristal de grafite⁸).

Além disso, o grafeno apresenta uma excelente estabilidade química e biocompatibilidade, que o tornou promissor para diversas aplicações que incluem desde armazenamento de energia⁹, sensores¹⁰, optoeletrônica¹¹ até aplicações biológicas e médicas, como biossensores¹²⁻¹⁴, bioimagem^{15,16}, engenharia de tecidos^{17,18}, administração de medicamentos^{19,20} e fabricação de antipatógenos^{21,22}.

O grande leque de aplicações do grafeno incentivou pesquisadores do mundo inteiro a tentar sintetizar e estudar outros nanomateriais bidimensionais. E atualmente, alguns dos principais nanomateriais 2D que tem sido alvo de

estudos constantes na literatura são as nanofolhas de argilas de silicato^{25,26}, hidróxidos duplos lamelares (LDHs)^{27,28}, dicalcogenetos de metais de transição (TMDs)²⁹⁻³⁰, óxidos de metais de transição (TMOs)^{31,32}, fosforenos (BP)³³⁻³⁵, nitreto de carbono gráfico (g-C₃N₄)^{36,37}, nitreto de boro hexagonal (h-BN)^{38,39}, antimoneno (AM)⁴⁰⁻⁴¹, nanofolhas de boro (B NSs)⁴², nanofolhas de telureto de estanho (SnTe NSs)⁴³, MXenos^{44,45}, redes metalorgânicas (MOFs)^{46,47} e entre outros. A estrutura de alguns desses nanomateriais estão representadas na FIGURA 1.1.

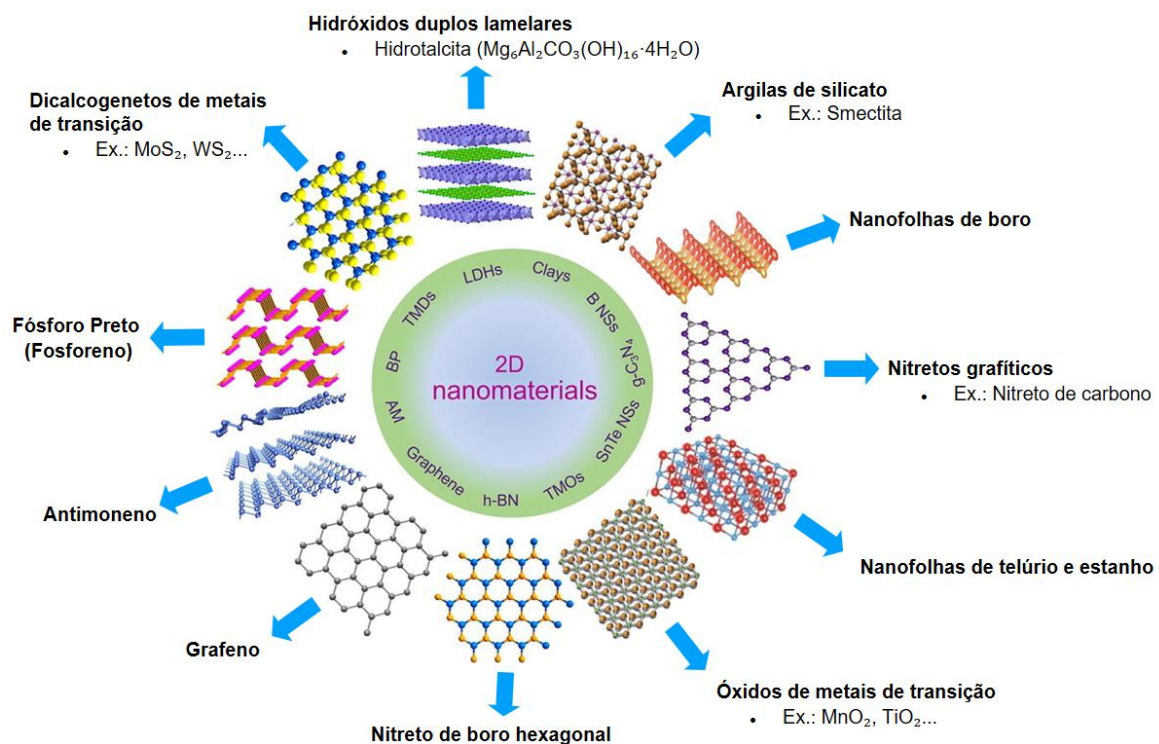


FIGURA 1.1 – Ilustração da estrutura de alguns nanomateriais 2D. Adaptado de HU¹.

Alguns dos principais campos de aplicação em que estes materiais são promissores incluem desde biosensores⁴⁸, biomedicina^{49,50}, engenharia de tecidos⁵¹, até aplicações em fotônica⁵², eletrônica⁵³, armazenamento e conversão de energia⁵⁴, sensores^{55,56} e fotocatalise^{57,58}.

Uma das principais características desses materiais é que eles são organizados em camadas, as quais se mantêm unidas por diferentes forças intermoleculares (forças de van der Waals, íon-dipolo, ligações de hidrogênio,

ligações iônicas e ligações coordenadas) dependendo da natureza do material^{59,60}, e a espessura de cada camada é da ordem de alguns angstroms⁶¹ (espessura atômica). Embora na nanoescala, esses materiais mantenham algumas propriedades inerentes dos seus análogos tridimensionais, eles possuem propriedades físico-químicas diferentes, tais como maior resistência mecânica, maior área superficial em relação ao volume (devido à baixa espessura), o que aumenta a sua reatividade⁶², além de sofrerem a influência de fortes efeitos quânticos (confinamento eletrônico) e possuírem um maior número de sítios ativos expostos em sua superfície⁵⁸.

A maior área superficial bem como o maior número de sítios ativos são ideais para catálise de um modo geral, e as estruturas bidimensionais com uma ou poucas camadas tem se mostrado melhores para tal processo, devido à presença de um maior número de defeitos superficiais⁵⁸. Recentemente, foram publicados alguns artigos explorando a atividade fotocatalítica de vários nanomateriais bidimensionais em reações de degradação de poluentes, sendo os mais promissores o óxido de grafeno⁶³, o sulfeto de molibdênio (MoS₂)⁶⁴, o fosforeno (BP)⁶⁵, os MXenos⁶⁶ e o nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄)⁶⁷. Este último também se destaca como um fotocatalisador promissor para reações de evolução de H₂^{68,69}. Assim, uma das propostas deste trabalho foi elucidar, a partir de uma abordagem teórico-experimental, como se dá os processos de fotocatalise em reações de evolução de H₂ envolvendo uma variante do g-C₃N₄ intercalado com os cátions Na⁺ e Mg²⁺. Nas próximas seções será abordado, de forma mais detalhada, a estrutura bem como as aplicações deste material.

1.2 – Nitretos de Carbono (C₃N₄)

O nitreto de carbono começou a ser estudado pela primeira vez em 1834 por LIEBIG⁷⁰, que o obteve a partir da polimerização do tiocianato de potássio (KSCN) catalisada por cloreto de alumínio (AlCl₃). De acordo com

LIEBIG, Jöns Jacob Berzelius⁷¹ já havia sintetizado este material antes em 1821, a partir do aquecimento do $\text{Hg}(\text{SCN})_2$. A ideia de Berzelius era produzir o gás $(\text{SCN})_2$, uma vez que em 1816, Gay-Lussac havia produzido o gás $(\text{CN})_2$ ao aquecer o $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Entretanto, o resultado do experimento não saiu como ele esperava, onde ele obteve como produtos: HgS , CS_2 , N_2 e um resíduo sólido amarelo (Atualmente, esta reação é conhecida como: Serpente do faraó)¹. Este resíduo foi batizado de *melon* por LIEBIG⁷⁰, quando este obteve um resultado similar com o KSCN . Em virtude da limitação das ferramentas analíticas disponíveis na época, a estrutura precisa do *melon* permaneceu desconhecida.

Em 1922, FRANKLIN⁷² propõe o conceito de nitretos de carbono, cuja fórmula mínima seria C_3N_4 , e sugeriu que o C_3N_4 poderia ser obtido por tratamento térmico do *melon*. FRANKLIN também forneceu possíveis modelos estruturais para o C_3N_4 . Posteriormente, com o avanço das técnicas de caracterização de materiais, em 1937, os cientistas PAULING e STURDIVANT⁷³ conduziram estudos cristalográficos por espalhamento de raios X, e demonstraram que o *melon* era um polímero linear, cuja unidade básica era a tri-s-triazina, também conhecida como heptazina, como mostra a FIGURA 1.2.

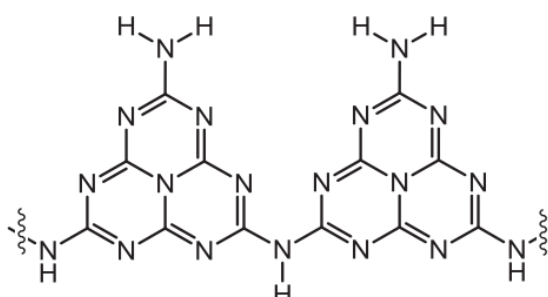


FIGURA 1.2 – Estrutura do polímero melon. Adaptado de SCHWARZER⁷⁴.

¹ LIEBIG cita o nome de Berzelius no seu artigo⁷⁰, mas não o referencia, provavelmente, em razão da maneira como os artigos científicos eram escritos na época. O artigo de Berzelius provavelmente se perdeu no tempo, contudo acreditamos que talvez seja esta a fonte primária: BERZELIUS, J. J. Schweiggers Journal, **31**: 56, 1821. Embora a página 56 não seja o começo do artigo de Berzelius, nela é narrada a formação de um sólido amarelo através de uma reação envolvendo o aquecimento do tiocianato de mercúrio. Tal referência é citada por outra fonte histórica: IRVING, H. "An Historical Account of Pharaoh's Serpents". Sci. Prog., **30**: 62–66, 1935, a qual é citada por um artigo recente que faz uma revisão entre a relação da descoberta do nitreto de carbono e a reação serpente do faraó: MILLER, T.; D'ALEO, A.; SUTER, T.; ALIEV, A.; SELLA, A. & MCMILLAN, P. "Pharaoh's Serpents: New Insights into a Classic Carbon Nitride Material". Z. Anorg. Allg. Chem., 643: 1572–1580, 2017.

Após isso, a pesquisa envolvendo este material continuou bastante escassa, devido ao *melon* ser pouco solúvel em uma série de solventes e possuir baixa reatividade. Até que em 1989, LIU e COHEN⁷⁵, redescobriram os nitretos de carbono, ao mostrar através de cálculos de primeiros princípios que a substituição de átomos de Si por átomos de C no material β -Si₃N₄, resultava em um material hipotético (β -C₃N₄) com rigidez (Módulo de Young: 427 GPa) próxima ao do diamante (Módulo de Young: 443 GPa), o que chamou bastante a atenção dos pesquisadores na época. Isto motivou vários grupos de pesquisa a tentar sintetizar e caracterizar este material hipotético, entretanto, todas as sínteses produziam nitretos de carbono com baixa cristalinidade. Por outro lado, outras formas de nitreto de carbono começaram a ser sugeridas e estudadas via cálculos de DFT, como o nitreto de carbono em forma de fulereno, por exemplo⁷⁶.

Foi então que TETER e HEMLEY⁷⁷, em 1996, motivados em entender melhor a estabilidade relativa dos diferentes tipos de nitretos de carbono, realizaram simulações usando DFT para estudar 5 fases diferentes e hipotéticas deste material, as quais eram: α -C₃N₄, β -C₃N₄, C₃N₄ cúbico, C₃N₄ pseudocúbico e C₃N₄ grafitico (g-C₃N₄), como mostra a FIGURA 1.3.

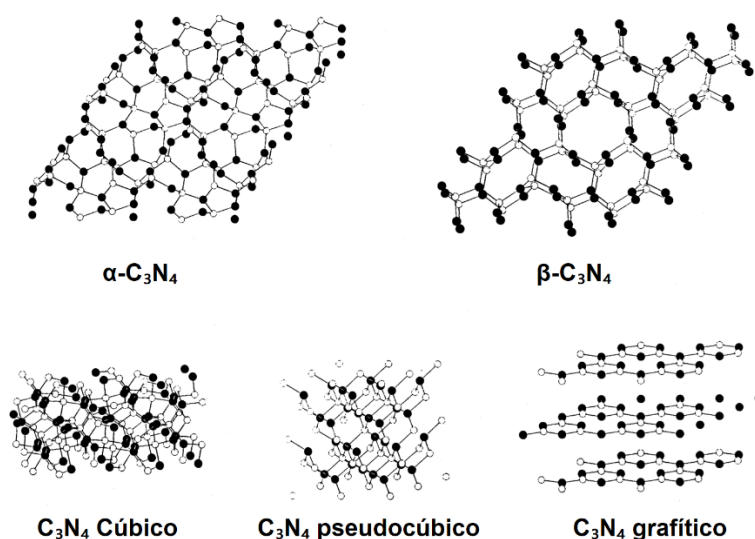


FIGURA 1.3 – Representação de alguns polimorfos do nitreto de carbono. As esferas brancas e pretas representam os átomos de C e N, respectivamente. Adaptado de WANG⁸⁰.

Baseado no valor da energia total calculada para cada estrutura, eles mostraram que o g-C₃N₄ era a fase mais estável, embora não apresentasse um módulo de Young tão grande quanto as demais fases. Deste modo, ficou evidente que a síntese dos demais tipos de nitretos de carbono seriam limitadas por sua estabilidade relativa⁷⁷, e esta provavelmente seja a razão de que até os dias atuais, o β-C₃N₄ só foi sintetizado na forma de nanopartículas, o que dificulta testar a sua dureza^{78,79}.

O modelo de g-C₃N₄ proposto por TETER e HEMLEY⁷⁷ era constituído por anéis de triazina (FIGURA 1.3). Mais tarde, em 2002, KROKE e colaboradores⁸¹ demonstraram, a partir de cálculos DFT, que a fase gráfrica baseada em heptazina (tri-s-triazina) era mais estável que a baseada em triazina, proposta por TETER e HEMLEY⁷⁷, em cerca de 30 kJ/mol. A diferença estrutural entre esses dois materiais pode ser visualizada na FIGURA 1.4. E até este ponto da história, todos os trabalhos envolvendo o g-C₃N₄ tentavam explicar os resultados experimentais, baseados na estrutura de triazina. KROKE e colaboradores sugeriram que devido à alta temperatura de síntese, estruturas baseadas em heptazina deveriam ser formadas, e que os dados da literatura deveriam ser reexaminados, a partir deste ponto, pois esta seria a fase mais estável do ponto de vista energético em condições ambientes⁸¹.

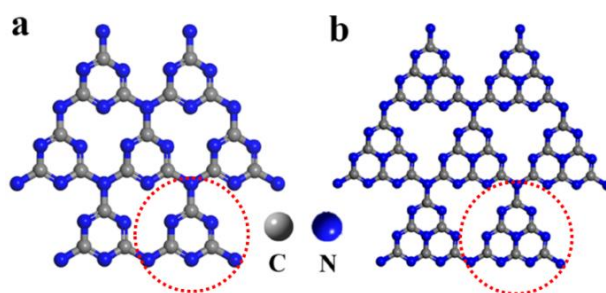


FIGURA 1.4 – Estrutura da (a) triazina e (b) heptazina (tri-s-triazina). Adaptado de WANG⁸².

Não demorou muito para que a evidência experimental surgisse, e em 2008 e 2009, foram publicados dois trabalhos que indicavam que a síntese deste

material a partir de tricloromelamina e tricianomelaminatos, resultava em um g-C₃N₄ repleto de anéis de heptazina^{83,84}. E além destes, outros trabalhos foram publicados usando outros precursores para a síntese do g-C₃N₄, os quais também apontavam a prevalência da estrutura de heptazina sobre a triazina⁸⁵⁻⁹¹.

Entretanto, de acordo com ALTAN⁹², o nitreto de carbono grafítico “perfeito”, com a estrutura de poli(tri-s-triazina) interconectadas por aminas terciárias, como mostra a FIGURA 1.4b, nunca foi sintetizado até os dias atuais. De acordo com este autor, o mais próximo que se atingiu até o momento, foi o nitreto de carbono à base de triazina (FIGURA 1.4a) e a poli(imida de heptazina), cuja estrutura está representada na FIGURA 1.5. No entanto, na maioria dos artigos publicados, os nitretos de carbono foram descritos como possuindo a estrutura da FIGURA 1.4b. A razão para isso está na difícil caracterização deste material, uma vez que os feixes de elétrons de microscópicos eletrônicos são capazes de degradar este material⁹³, portanto, há uma limitação acerca do conhecimento da estrutura real desses materiais obtidos na literatura⁹².

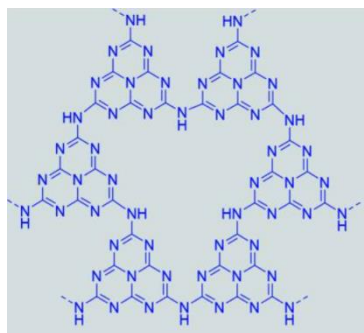


FIGURA 1.5 – Representação da estrutura da poli(imida) de heptazina. Adaptado de ALTAN⁹².

Em 2009, WANG⁹⁴ e colaboradores foram os primeiros a descobrir a atividade fotocatalítica do g-C₃N₄ para a produção de gás hidrogênio a partir da água, o que é considerado um marco na área de catálise livre de metais. E a partir deste momento, o interesse em estudar o g-C₃N₄ aumentou significativamente, como mostra o gráfico da FIGURA 1.6, e uma enorme quantidade de artigos

foram publicados com este material sendo estudado em diversas áreas de aplicação⁸².

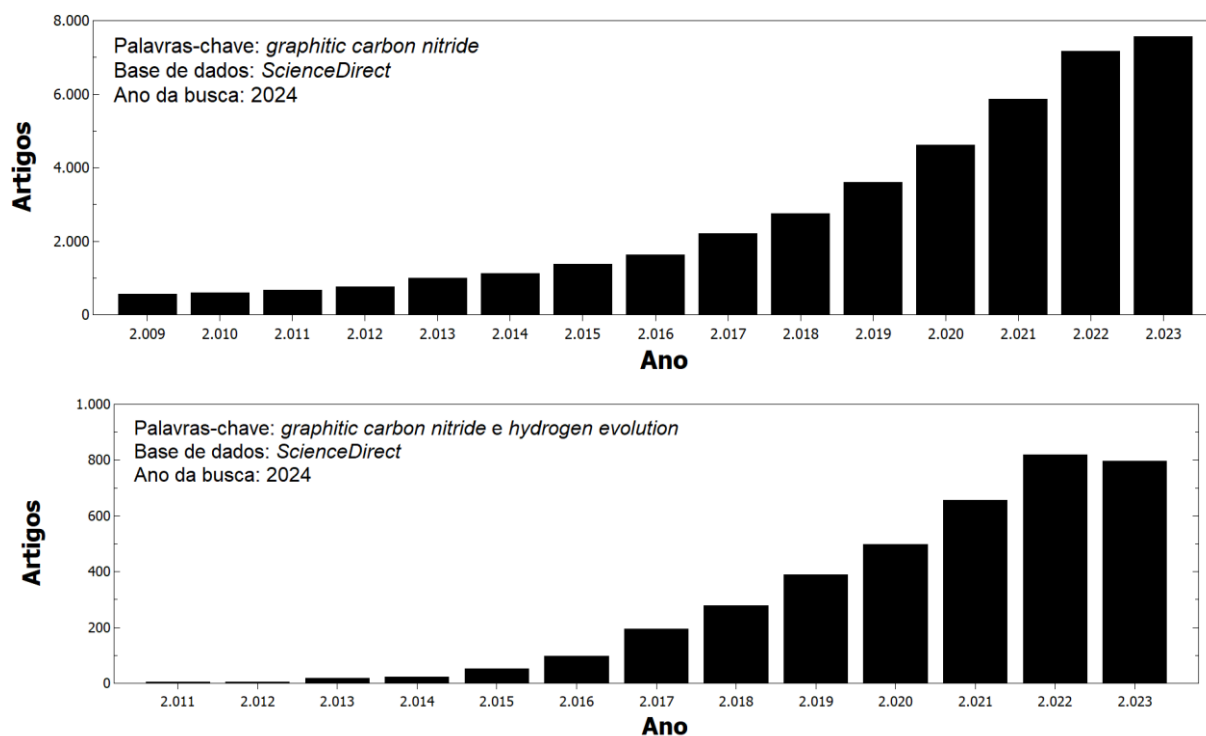


FIGURA 1.6 – Número de artigos publicados sobre o nitreto de carbono por ano de publicação.

O mecanismo de fotocatalise para a reação de evolução de H_2 pode ser entendido através do esquema da FIGURA 1.7, onde a absorção de um fóton produz um par elétron-buraco (*exciton*), o qual se dissocia, e o elétron propicia a reação de formação de H_2 enquanto que o buraco induz a formação de O_2 . Entretanto, um terceiro caminho pode ser tomado que é o par elétron-buraco se recombinar, não sendo utilizado para reação alguma. Este último efeito não é desejado em um processo de fotocatalise, portanto, um bom fotocatalisador deve possuir um baixa taxa de recombinação.⁹⁵.

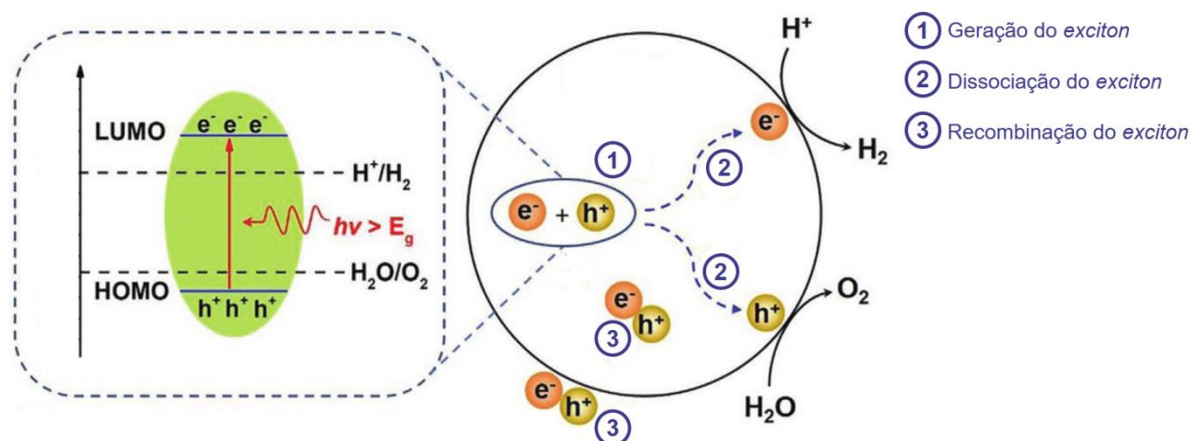


FIGURA 1.7 – Ilustração esquemática do mecanismo de fotólise da água⁹⁵.

Para além disso, outras características o tornam atrativo, como a sua alta estabilidade térmica (até 600 °C), boa estabilidade química (devido ao seu carácter aromático) e insolubilidade na maioria dos solventes orgânicos, sendo estável na maioria das bases e ácidos⁹⁶.

Combinado a essas características, a síntese deste material também é simples, podendo partir de diferentes precursores, tais como: melamina, ureia, tiourea, cianamida e di-ciandiamida, os quais quando aquecidos a temperaturas acima de 360 °C formam uma substância chamada de melem, e a condensação do melem em temperaturas acima de 520°C forma o g-C₃N₄ (FIGURA 1.8). As condições de síntese também influenciam na composição deste material, bem como em sua estrutura. Embora a fórmula mínima geralmente usada para os nitretos de carbono seja C₃N₄, as evidências experimentais mostram que pode haver também a presença de hidrogênios em pequenas quantidades, o que daria origem à fórmula C_xN_yH_z^{81,97}.

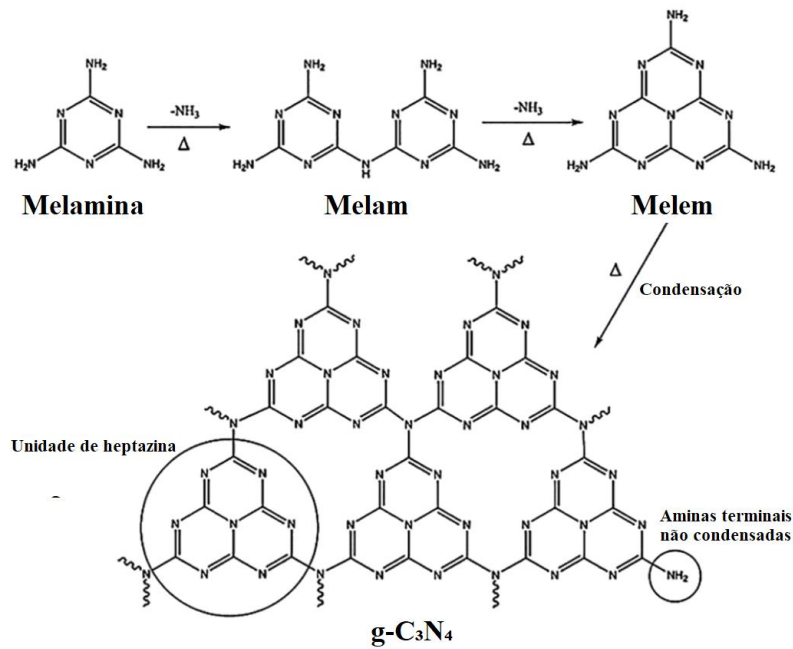


FIGURA 1.8 – Representação esquemática da síntese do g-C₃N₄. Adaptado de MADKOUR⁹⁸.

Além de atuar como fotocatalisador em reações de evolução de H₂, ele também pode ser usado como eletrocatalisador para esta mesma reação⁹⁹, bem como para outras, tais como as reações de redução de oxigênio¹⁰⁰ e redução de CO₂¹⁰¹. Além destas aplicações, este material também tem sido estudado para fotodegradação de poluentes^{67,102}, corantes orgânicos^{103,104}, antibióticos^{105,106}, agrotóxicos¹⁰⁷, bem como para a remoção de metais pesados^{107,108} e inativação de microrganismos¹⁰⁹ com a finalidade de purificação da água, e a fabricação de sensores para biomoléculas¹¹⁰, poluentes ambientais¹¹¹, íons metálicos¹¹².

1.3 – Nitretos de carbono gráficos intercalados com metais alcalinos (M-PHI)

Embora o g-C₃N₄ seja um dos fotocatalisadores livres de metais mais promissores para a produção de hidrogênio, ele possui algumas limitações que o impedem de ser utilizado em escala industrial, tais como: Alta taxa de recombinação de pares elétron-buraco, baixa resposta na região do visível (Não absorve comprimentos de onda acima de 460 nm) e área superficial pequena

(4,95~26,02 m²/g)¹¹³ comparada a outros nanomateriais como o grafeno (50~750 m²/g)^{114,115}, o que resulta em poucos sítios ativos. A fim de superar tais desvantagens, várias formas de modificar o g-C₃N₄ foram propostas ao longo do tempo, visando otimizar a sua performance fotocatalítica, as quais incluem desde a combinação do g-C₃N₄ com outros materiais para a produção de nanocompósitos que mesclam as características do g-C₃N₄ com a de outros materiais, até a modificação estrutural do g-C₃N₄, através da dopagem com diferentes elementos químicos, funcionalização com diferentes grupos funcionais, introdução de vacâncias e/ou modificação da sua morfologia e cristalinidade⁹⁶.

Uma das formas de introduzir vacâncias e alterar a cristalinidade desse material é através da síntese ionotérmica. Através desta técnica, é possível controlar o processo de polimerização e modificar a estrutura do g-C₃N₄. A primeira vez que o g-C₃N₄ foi preparado desta forma, foi em 2008 por THOMAS¹¹⁶ e colaboradores, usando uma mistura eutética de LiCl/KCl como solvente de alta temperatura. O material sintetizado possuía uma cristalinidade superior ao g-C₃N₄ convencional, poucos defeitos estruturais e apresentava quantidades residuais de íons (Li⁺, Cl⁻ e K⁺) intercalados na estrutura. Estudos subsequentes de WIRNHIER¹¹⁷ e colaboradores confirmaram este material como sendo constituído por unidades de triazina (poliimida de triazina – PTI), e contendo íons Li⁺ e Cl⁻ ao longo de sua estrutura.

Em 2015, Dontsova¹¹⁸ e colaboradores aplicaram este mesmo método para obter g-C₃N₄ com unidades de heptazina (poliimida de heptazina – PHI) tratando derivados de triazol em sais fundidos de LiCl/KCl. Posteriormente, em 2017, CHEN¹¹⁹ e colaboradores produziram sais fotocataliticamente ativos de poliimida de heptazina (M-PHI, onde M = Na⁺, K⁺, Cs⁺, ou qualquer outro metal alcalino ou alcalino-terroso) através de uma reação em fase sólida entre a melamina e os cloretos metálicos: NaCl, KCl e CsCl, em temperaturas que variavam de 550 °C a 600 °C.

Em outras palavras, a síntese de CHEN¹¹⁹ e colaboradores produz nitretos de carbono grafíticos com metais alcalinos intercalados em sua estrutura, além do poro de imida de heptazina, que se forma devido à falta de unidades de heptazinas ao longo da estrutura como ilustrado na FIGURA 1.9. Caso os nitrogênios que aparecem com carga negativa na FIGURA 1.9 estivessem todos protonados, a estrutura seria chamada de H-PHI, e basicamente, o material teria a estrutura usual do PHI com grupos –NH no lugar dos nitrogênios carregados. CHEN¹¹⁹ e colaboradores verificaram que a atividade fotocatalítica dos g-C₃N₄ sintetizados desta forma, era maior que a do g-C₃N₄ convencional¹¹⁹.

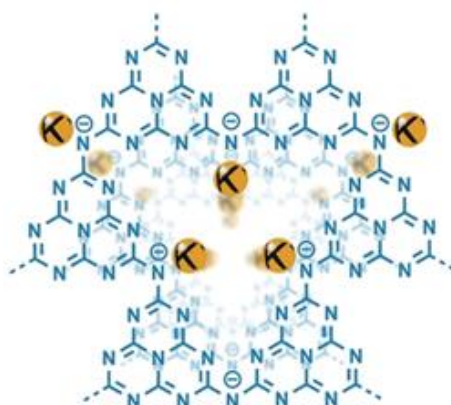


FIGURA 1.9 – Representação esquemática do anel de imida de heptazina com contra-íons de K⁺. Adaptado de SAVATEEV¹²⁰.

Atualmente, o K-PHI é considerado um fotocatalisador promissor para reações de evolução de H₂¹²¹⁻¹²³, como também para outras reações tais como, a oxidação de haletos para reações de halogenação de hidrocarbonetos aromáticos¹²⁴. Outra característica que vale a pena destacar é que os cátions da estrutura do M-PHI podem ser alterados via troca catiônica^{125,126}, o que também afeta a atividade fotocatalítica do mesmo.

Neste sentido, dos dois materiais estudados neste trabalho, o Na-PHI e Mg-PHI, o primeiro foi sintetizado por nossos colaboradores experimentais (Equipe da Prof.^a Nadja Takarina do Instituto Max Planck, e do Prof. Ivo F. Teixeira da UFSCar), à temperatura de 600 °C em uma reação sólido-gás usando

o NaCl cristalino em contato com a melamina na fase gasosa. Enquanto que o segundo foi produzido a partir do Na-PHI por troca catiônica, em uma solução contendo MgCl_2 . Entretanto, parte dos cátions Na^+ ainda permanecem na estrutura, e o material resultante possui cátions $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ na proporção 3:4. Experimentalmente, foi verificado que o Mg-PHI possui atividade fotocatalítica superior ao Na-PHI, e neste sentido, o presente trabalho busca lançar uma visão mais detalhada, através de simulações computacionais, acerca do efeito desses íons na atividade fotocatalítica deste material, bem como entender melhor como esses íons se comportam e se organizam ao longo da estrutura, tanto em solução aquosa quanto no vácuo.

2 – Objetivos

- Estudar através de simulações computacionais como as folhas de Na-PHI e Mg-PHI se organizam tanto em solução quanto no vácuo, bem como a influência dos seus contra-íons nos processos de fotocatalise.
- Determinar a estabilidade relativa das nanofolhas de Na-PHI e Mg-PHI em água, de 1 até 3 camadas empilhadas.
- Verificar como se dá a partição dos contra-íons Na^+ e Mg^{2+} em solução aquosa à medida que o número de camadas de PHI aumenta.
- Estudar a estabilidade relativa das rotações entre folhas de PHI no vácuo e identificar as mais prováveis.
- Estudar os estados excitados do PHI na faixa espectral de interesse para fotocatalise.

3 – Metodologia

3.1 – Fundamentos de dinâmica molecular clássica

Na dinâmica molecular (DM) clássica, os elétrons não são descritos explicitamente, e cada átomo é tratado como uma esfera, a qual pode ou não ter carga. No caso de íons, esta carga representa a carga total, no caso de átomos em uma ligação química, esta carga representa a carga parcial entre os átomos da ligação, as quais podem ser atribuídas a fim de reproduzir alguma propriedade termoquímica do sistema ou para se reproduzir as cargas parciais de um cálculo quântico^{127,128}.

A energia potencial entre os átomos é descrita a partir de funções da mecânica clássica¹²⁸, e um conjunto de funções matemáticas e parâmetros que descrevem cada termo da energia potencial é chamado de campo de força¹²⁷⁻¹²⁹. As expressões que descrevem cada termo da energia potencial podem ser as mais variadas, a depender do campo de força.

Os termos da energia potencial se dividem em duas categorias: Interações ligadas e não-ligadas. As primeiras correspondem às funções matemáticas que descrevem o comportamento de certos conjuntos de átomos em uma dada molécula, como por exemplo: As vibrações das ligações, dos ângulos e dos diedros. Enquanto que as interações não-ligadas correspondem às interações que ocorrem entre átomos que, geralmente, não estão ligados entre si, como por exemplo, as interações eletrostáticas e de van der Waals¹²⁹.

Neste trabalho, o campo de força utilizado foi o CHARMM36, nele a energia potencial das ligações (V_{lig}) e dos diedros impróprios (V_{imp}) são descritos pelo potencial harmônico,

$$V_{lig}(r_{ij}) = \frac{k_{bij} (r_{ij} - r_{eij})^2}{2}, \quad V_{imp}(\xi_{ijkl}) = \frac{k_{\xi_{ijkl}} (\xi_{ijkl} - \xi_{eijk})^2}{2}$$

Em que, k_{bij} , r_{ij} e r_{eij} são, respectivamente, a constante de força de ligação, distância interatômica e distância de equilíbrio entre os átomos i e j . E $k_{\xi_{ijkl}}$ é a

constante de força do diedro impróprio formado pelos átomos i, j, k e l , ao passo que ξ_{ijkl} e ξ_{eijkl} são os respectivos ângulo diédrico e ângulo diédrico de equilíbrio. Diferente dos diedros impróprios, as energias potenciais dos diedros próprios (V_{prop}), neste campo de força, são representadas por uma soma de funções sinusoidais,

$$V_{prop}(\phi_{ijkl}) = k_{\phi_{ijkl}} [1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \delta_{ijkl})]$$

Em que, $k_{\phi_{ijkl}}$ é a constante do diedro próprio formado pelos átomos i, j, k e l , n é a multiplicidade, a qual só pode assumir valores inteiros positivos, ϕ_{ijkl} é o ângulo diédrico, enquanto que δ_{ijkl} é o ângulo de fase, cuja função é deslocar a posição do mínimo da função, sendo que na prática a fase é quase sempre igual a 0° (conformação cis) ou 180° (conformação trans). Um mesmo diedro pode ser descrito por uma soma de funções sinusoidais, contudo, isso varia de diedro para diedro. Na maioria das vezes, basta uma dessas funções ($k = 1$), já em outros é preciso 3 funções com multiplicidades e ângulos de equilíbrio diferentes para melhor descrever um determinado diedro de uma dada molécula¹²⁹. E por último, a energia potencial de vibração dos ângulos também é descrita por um potencial harmônico, contudo no campo de força CHARMM36, este potencial é acrescido de um termo de correção chamado de correção de Urey-Bradley, o qual é representado pelo segundo termo da expressão abaixo,

$$V_{ang}(\theta_{ijk}) = \frac{k_{\theta_{ijk}} (\theta_{ijk} - \theta_{eijk})^2}{2} + \frac{k_{U_{ik}} (r_{ik} - r_{eik})^2}{2}$$

Em que, $k_{\theta_{ijk}}$ é a constante de força do ângulo θ_{ijk} formado pelos átomos i, j e k , cujo ângulo de equilíbrio é θ_{eijk} , ao passo que $k_{U_{ik}}$ é a constante de força para a distância r_{ik} entre os átomos i e k que formam o ângulo θ_{ijk} , e r_{eik} é a distância de equilíbrio entre os átomos i e k .

As funções utilizadas para descrever os termos não-ligados, neste campo de força, são o potencial de Coulomb (V_{coul}), o qual descreve as atrações

e repulsões eletrostáticas entre dois átomos i e j com cargas q_i e q_j a uma distância r_{ij} , e o potencial de Lennard-Jones (V_{LJ}) que descreve as interações de van der Waals entre cada par de átomo i e j a uma distância r_{ij} ,

$$V_{coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad V_{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Em que, ϵ_0 é a constante de permissividade elétrica do vácuo, ϵ_{ij} e σ_{ij} são parâmetros empíricos atribuídos para cada par de átomos não-ligados, os quais representam respectivamente a profundidade do poço de energia potencial e a distância de equilíbrio em que $V_{LJ} = 0$, ou seja, para $r_{ij} = \sigma_{ij} \rightarrow V_{LJ} = 0$. O primeiro termo do potencial de Lennard-Jones representa a repulsão entre os átomos i e j , enquanto que o segundo termo representa a atração entre eles devido às forças de dispersão de London¹²⁶⁻¹²⁹.

A partir da energia potencial descrita pelo conjunto de expressões matemáticas contidas no campo de força, a dinâmica molecular gera várias configurações sucessivas do sistema através da integração das leis de movimento de Newton no tempo, tendo como resultado uma trajetória contendo a informação de como as posições das partículas variaram com o tempo. Deste modo, pode-se dizer que a dinâmica molecular é útil para determinar certas propriedades termodinâmicas do sistema, amostrando um certo número de configurações, e assim, estimando as propriedades médias do *ensemble*^{130,131}. A trajetória é gerada ao resolver as equações diferenciais de Newton para o movimento de N partículas^{132,134}, assim a força \vec{F}_i que atua sob um átomo i é dada pela equação 1,

$$\vec{F}_i = m_i \left(\frac{d^2 x_i}{dt^2} + \frac{d^2 y_i}{dt^2} + \frac{d^2 z_i}{dt^2} \right) \quad (1)$$

A conexão entre o potencial calculado (V) usando o campo de força e as equações de movimento acima, se dá pela relação entre a força e o potencial (equação 2), ou seja,

$$\vec{F}_i = -\frac{dV}{dx_i} - \frac{dV}{dy_i} - \frac{dV}{dz_i} \quad (2)$$

Em outras palavras, a força que atua em um dado átomo i está relacionada com a energia potencial de interação com os átomos próximos. Assim, para cada átomo i do sistema, pode-se escrever que,

$$m_i \left(\frac{d^2x_i}{dt^2} + \frac{d^2y_i}{dt^2} + \frac{d^2z_i}{dt^2} \right) = -\frac{dV}{dx_i} - \frac{dV}{dy_i} - \frac{dV}{dz_i} \quad (3)$$

Portanto, para todas as N partículas de um sistema, há um conjunto de $3N$ equações de movimento acopladas, cuja a resolução necessita a utilização de métodos numéricos (em particular, o método das diferenças finitas). Ao longo do tempo, foram desenvolvidos vários algoritmos para resolver de forma aproximada estas equações de movimento^{132,134}. E dentre estes, o que foi utilizado neste trabalho foi algoritmo Leap-Frog¹³⁵. Nele, as novas posições e velocidades das partículas são encontradas usando as equações 4 e 5, respectivamente,

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) - v \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \Delta t \quad (4)$$

$$v \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) = v \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right) + a(t) \Delta t \quad (5)$$

Em que $x_i(t)$ e $x_i(t + \Delta t)$ são as posições de cada partícula i no tempo t e $t + \Delta t$, respectivamente. $v \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right)$ e $v \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right)$ são as respectivas velocidades das partículas i no tempo $t + \frac{1}{2} \Delta t$ e $t - \frac{1}{2} \Delta t$, e $a(t)$ é a aceleração no tempo t . Deste modo, a partir da força se obtém as acelerações, as quais são usadas para encontrar as novas velocidades, a partir destas últimas calculam-se as novas posições, e repete-se o ciclo. A vantagem do Leap-Frog¹³⁵ é que as posições são calculadas usando tanto a velocidade quanto a aceleração. Por outro lado, as velocidades são calculadas de forma dessincronizadas das posições. Isso significa

que não é possível calcular a energia cinética e a energia total ao mesmo tempo que as posições são definidas^{135,136}.

Uma outra característica importante das dinâmicas moleculares é a capacidade de se trabalhar com diferentes *ensembles* termodinâmicos, tais como o *ensemble* canônico (NVT) e o isotérmico-isobárico (NPT). A diferença entre estes é que no primeiro, o volume (V) é constante enquanto que no segundo, a pressão (P) é constante. Tanto o número de partículas (N) e a temperatura (T) são constantes em ambos os casos.

Há várias formas de manter a temperatura e a pressão constantes. A mais simples é através do escalonamento das velocidades (no caso da temperatura) e do volume (no caso da pressão), os quais tornam os valores instantâneos da temperatura e pressão em torno de um valor de referência pré-definido. Entretanto, fazer isso não é adequado, uma vez que em um sistema real, na microescala há pequenas flutuações de temperatura e pressão. Portanto, é mais interessante que o sistema esteja acoplado a um banho térmico (termostato) para regular a temperatura, e a um banho de pressão (barostato) para ajustar a pressão. Há várias estratégias de como fazer isso, a mais simples delas é escalar as velocidades por um fator λ_T , contudo, ao fazer isso, a temperatura do sistema é alterada de maneira instantânea ao valor de referência T_λ , não permitindo que a energia cinética nem a temperatura flutuem de maneira correta para representar um *ensemble canônico*. Uma estratégia alternativa a esta foi a proposta por BERENDSEN¹³⁷ em 1984, no qual consiste em multiplicar as velocidades a cada passo de integração Δt por um fator λ_T , mas de modo que a diferença de temperatura ΔT seja proporcional à diferença entre a temperatura do banho T_λ e a do sistema $T(t)$, ou seja,

$$\Delta T = \frac{\Delta t}{\tau} [T_\lambda - T(t)] \quad (6)$$

Em que τ_T é a constante de acoplamento da temperatura, cuja função é determinar quão forte o banho e o sistema serão acoplados, ou seja, o valor de

τ_T governa o quanto as velocidades serão escaladas a cada passo de integração¹²⁹. E a expressão para o fator λ_T é obtida substituindo $T_\lambda = \lambda_T T(t)$ na equação 8, assim,

$$\lambda_T^2 = 1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left[\frac{T_\lambda - T(t)}{T(t)} \right] \quad (7)$$

Portanto, λ_T é proporcional à diferença de temperatura do banho (T_λ) e do sistema $T(t)$. A vantagem do termostato de Berendsen frente ao método anterior é que ele permite que a temperatura flutue em torno do valor de temperatura de referência T_λ , entretanto, ambos os métodos possuem a desvantagem de não permitir que a energia flutue de forma correta para descrever um *ensemble* canônico.

Para corrigir isso, outros termostatos foram desenvolvidos, sendo um deles o Bussi-Donadio-Parrinello¹³⁸, também conhecido por *velocity-rescaling* ou *v-rescale*, e corresponde a uma extensão do termostato de Berendsen. Para entender ele, é preciso reescrever a expressão de Berendsen para a variação da temperatura (equação 6), em função da energia cinética (K), usando o teorema da equipartição de energia (equação 8),

$$K = \frac{N_f}{2} k_B T \quad (8)$$

Em que, N_f é o número de graus de liberdade, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Assim,

$$\Delta K = \frac{\Delta t}{\tau} [K_\lambda - K(t)] \quad (9)$$

Em que, ΔK é a diferença de energia cinética entre a energia cinética na temperatura de referência K_λ e a energia cinética instântanea $K(t)$. O termostato *V-rescaling* adiciona um termo a mais nessa expressão (equação 9),

$$\Delta K = \frac{\Delta t}{\tau} [K_\lambda - K(t)] + 2 \sqrt{\frac{K_\lambda K(t)}{N_f}} \frac{\Delta W}{\sqrt{\tau}} \quad (10)$$

Em que, ΔW é uma função estocástica, conhecida como ruído de Wiener. A presença deste termo estocástico permite que a energia cinética flutue em torno do seu valor de referência K_λ , o que torna possível representar um *ensemble canônico*. Por este motivo, este foi o termostato utilizado ao longo deste trabalho.

De modo análogo ao procedimento feito para manter a temperatura constante, a pressão também pode ser mantida constante, ao permitir que o volume flutue de forma controlada. Para isso, multiplica-se cada coordenada atômica por um fator de escalonamento λ_p , o que implica em escalar as arestas da caixa por este mesmo fator. O esquema de BERENDSEN para a pressão, segue uma expressão parecida com a de seu termostato,

$$\lambda_p = 1 - \kappa \frac{\Delta t}{\tau_p} [P_\lambda - P(t)] \quad (11)$$

Em que, λ_p é o fator de escalonamento da pressão que multiplica cada coordenada atômica, P_λ é a pressão de referência, $P(t)$ é a pressão atual, τ_p é a constante de acoplamento de pressão, a qual possui a mesma função que τ_T só que para as posições. E por último, κ é o fator de compressibilidade isotérmica da termodinâmica,

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Neste trabalho, os valores de τ_p e κ utilizados foram de 1,0 ps e $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$, respectivamente.

3.2 – Fundamentos de busca configuracional usando mecânica estatística

Na mecânica clássica, o estado de um sistema com N partículas em um espaço euclidiano é completamente descrito por $3N$ coordenadas de posição

$(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$ e $3N$ coordenadas de momento $(p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1}, \dots, p_{x_N}, p_{y_N}, p_{z_N})$. Sendo assim, é conveniente introduzir o espaço de fase, com $6N$ dimensões, onde cada estado microscópico deste sistema, que possui $6N$ graus de liberdade, é representado por um único ponto desse espaço. Portanto, neste espaço de fase é possível representar todos os estados microscópicos (pontos) que são compatíveis com as condições macroscópicas (energia, volume, etc) de um determinado sistema. A soma dos fatores de Boltzmann de todos os estados microscópicos de um sistema é denominado de função de partição (Z), e dentro do formalismo da termodinâmica estatística clássica, a função de partição é uma integral multidimensional sobre as posições (q) e momentos (p) de todas as N partículas do sistema, como mostra a seguinte equação para o *ensemble* NVT ¹³⁹ (número de partículas, volume e temperatura constantes):

$$Z_{NVT} = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{H(q,p)}{k_B T}} d^3q d^3p \quad (12)$$

Em que, h é constante de Planck, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e $H(q, p)$ representa o hamiltoniano para todo o espaço de fase. Com exceção dos sistemas ideais, não há uma forma analítica para $H(q, p)$ de um sistema arbitrariamente complexo, o que torna o problema intratável sem uso de simplificações. Assim, a primeira aproximação que é feita, é considerar que a contribuição do momento pode ser fatorada para fora da integral da equação 14 e tratada como uma distribuição de Maxwell-Boltzmann $D(p)$, representada pela equação 15,

$$D(p) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{4\pi}{m^2} p^2 e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} \quad (13)$$

Uma outra aproximação que pode ser feita para simplificar o problema, é substituir a integral restante por uma somatória discreta de energias E_i , onde E_i representa a energia de um dado microestado pertencente ao espaço de fase e pode ser calculado a partir de alguma metodologia conveniente, ou seja,

$$Z_{conf} = \sum_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}} \quad (14)$$

Este resultado constitui a base do programa *Themis*¹⁴⁰, onde o espaço de fase de um sistema é construído avaliando a interação entre duas estruturas (podendo ser desde átomos até nanopartículas e superfícies), onde uma delas será utilizada como a estrutura de referência e no seu entorno será construído um *grid*, o qual representa as posições que a segunda estrutura será colocada para amostrar o espaço de fase (FIGURA 3.1).

Quanto maior for a quantidade de pontos do grid, maior será o número de microestados a serem levados em consideração e mais refinado será o cálculo¹⁴⁰. Em cada ponto do grid, a segunda estrutura é rotacionada e precessionada em relação à primeira em torno de um ou mais eixos de rotação pré-estabelecidos. Neste trabalho, como a segunda estrutura se trata de um íon monoatômico, nenhuma rotação foi realizada.

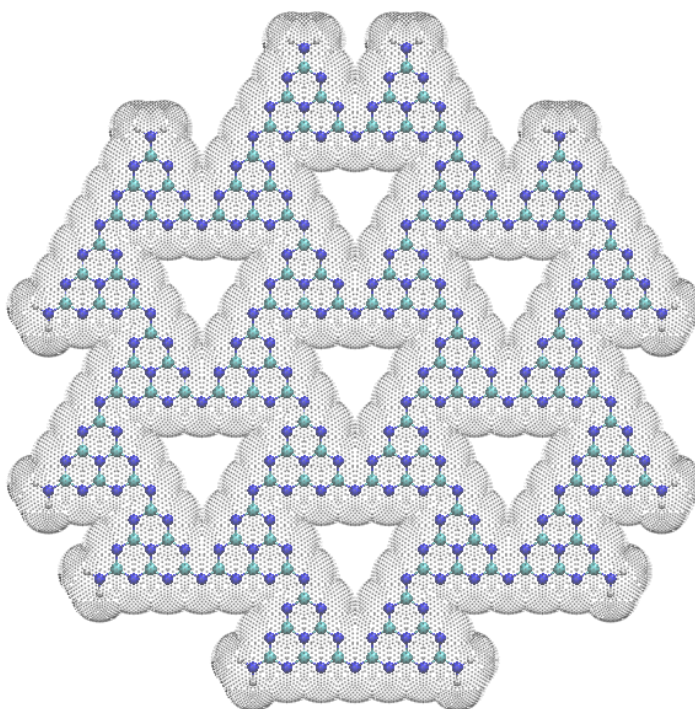


FIGURA 3.1 – Representação do grid ao redor de uma monocamada de PHI. As esferas verde, azul e branca representam os átomos C, N e H, respectivamente, enquanto os pontos pretos representam os pontos do grid.

A distância em que cada ponto do grid é colocado é feita usando a superfície acessível ao solvente, calculada através dos raios de van der Waals de cada átomo das duas estruturas, e mais um incremento pré-definido. Em todo caso, há uma distância ideal em que o grid irá produzir a menor energia livre.

Uma vez que todos os valores de energia de cada microestado são obtidos, a função de partição (Z_{conf}) é calculada bem como as seguintes propriedades termodinâmicas do sistema, usando o formalismo da mecânica estatística: energia livre (A), energia do *ensemble* $\langle E \rangle$ e entropia (S), como mostram as equações abaixo¹⁴⁰.

$$A = -k_B T \ln(Z_{conf}) + k_B T \ln(N) \quad (15)$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z_{conf}} \sum_i^N E_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}} \quad (16)$$

$$-TS = A - \langle E \rangle \quad (17)$$

Em que, N corresponde ao número de microestados do sistema, sendo o produto do número de pontos de translação (número de pontos do grid) pelo número de rotações e precessões pré-estabelecidos para a segunda molécula.

3.3 – Fundamentos do método xTB

O método *extended tight-binding density functional theory*, ou comumente chamado de xTB, é uma variante da teoria do funcional da densidade *tight-binding* (DFTB)^{141,142}. Esta última foi desenvolvida para ser computacionalmente mais eficiente que o tradicional DFT¹⁴³. A ideia básica do DFTB é expressar a densidade eletrônica $\rho(r)$ em função de uma densidade de referência $\rho_0(r)$, a qual idealmente encontra-se próxima da densidade eletrônica verdadeira por um diferença $\delta\rho$, ou seja,

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \delta\rho(r) \quad (18)$$

No DFT, a energia total é um funcional da densidade eletrônica¹⁴³. O DFTB se utiliza dessa propriedade da energia total, para expandi-la em uma série de Taylor em torno de $\delta\rho \rightarrow \rho_0$, ou seja,

$$\begin{aligned} E[\rho] &= E[\rho_0] + \int \left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho} \right|_{\rho_0} \delta\rho + \frac{1}{2} \int \left. \frac{\delta^2 E[\rho]}{\delta\rho\delta\rho'} \right|_{\rho_0} \delta\rho\delta\rho' + \dots \\ &= E^{(0)}[\rho_0] + E^{(1)}[\rho_0]\delta\rho + E^{(2)}[\rho_0](\delta\rho)^2 + \dots \end{aligned} \quad (19)$$

Algumas variantes do DFTB truncam esta série (equação 21) até o termo de primeira ordem, como é caso do GFN0-xTB¹⁴⁴, enquanto que outras são mais sofisticadas e truncam esta série até o termo de terceira ordem, como o GFN1-xTB¹⁴⁵. Todos esses métodos citados anteriormente fazem parte da metodologia xTB¹⁴⁶, e a principal diferença entre eles está no número de termos que cada hamiltoniano possui, sendo que o GFN1-xTB foi o método utilizado ao longo deste trabalho para realizar otimizações de geometria e obter cargas parciais, por este motivo, será dado maior ênfase a ele nos parágrafos seguintes.

É importante ressaltar que todos os termos presentes nos hamiltonianos dos métodos xTB possuem um significado físico na expansão de Taylor acima mencionada. No entanto, na maioria dos métodos baseados no DFTB, vários desses termos são substituídos por parâmetros ajustados por métodos de primeiros princípios ou semiempíricos, a fim de melhorar a eficiência computacional^{146,147}. Na metodologia xTB, os parâmetros são ajustados de forma semiempírica e otimizados para fornecer as propriedades desejadas, que no caso são três: geometria, frequência e interações não-covalentes. O ponto de partida para entender estes métodos, é escrever a energia total do DFT da seguinte forma,

$$\begin{aligned} E[\rho] &= E_{rep} + \sum_i^{N_{OM}} n_i \int \psi_i^*(r) \left[\hat{T}(r) + V_{ne}(r) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')dr'}{|r-r'|} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \int \frac{\Phi_D(r,r')\rho(r')dr'}{|r-r'|} + V_{xc}[\rho(r)] \right] \psi_i(r) dr \end{aligned} \quad (20)$$

Em que, E_{rep} é a energia de repulsão nuclear, ψ_i são orbitais moleculares com número de ocupação n_i , N_{OM} é o número de orbitais moleculares do sistema, $\hat{T}(r)$ é o operador energia cinética, $V_{ne}(r)$ é o potencial de atração elétrica núcleo-elétron. As duas integrais dentro dos colchetes representam o termo de repulsão eletrônica e o termo de dispersão. Este último é adicionado para descrever as forças de dispersão de London. E o termo V_{xc} é o potencial de troca e correlação.

Na série de Taylor da equação 21, a energia de primeira ordem $E^{(0)}[\rho_0]$ é dada pela expressão acima em função da densidade eletrônica de referência ρ_0 . Um sistema de átomos não interagentes (infinitamente separados) com densidades eletrônicas neutras e esféricas é escolhido como a referência de ordem zero. Portanto, para este sistema, sobreviverão apenas aos termos envolvendo os elétrons dentro do mesmo átomo nos potenciais de atração núcleo-elétron e elétron-elétron. Assim, a primeira parte da energia será dada pela somatória da energia dos orbitais atômicos de cada átomo (E_A). Vale ressaltar que, assim como em todos os métodos *tight-binding*¹⁴⁷, os orbitais são restritos apenas aos elétrons de valência, e os efeitos dos elétrons internos são incluídos nos termos repulsivos. Além disso, irão sobreviver também os termos de repulsão nuclear $E_{rep}[\rho_0]$ e de dispersão de London $E_{disp}[\rho_0]$, ou seja,

$$E^0[\rho] = \sum_A^{N_{nuc}} E_A[\rho_0] + \sum_A^{N_{nuc}} \sum_B^B E_{rep}[\rho_0] + \sum_A^{N_{nuc}} \sum_B^B E_{disp}[\rho_0] \quad (21)$$

É comum expressar a energia total dos métodos DFTB (E_{DFTB}) em relação à energia do sistema atômico não-interagente¹⁴⁶ $E_A[\rho_0]$, portanto,

$$E_{DFTB} = E^0[\rho] - \sum_A^{N_{nuc}} E_A[\rho_0] = \sum_A^{N_{nuc}} \sum_B^B E_{rep}[\rho_0] + \sum_A^{N_{nuc}} \sum_B^B E_{disp}[\rho_0] \quad (22)$$

Nas ordens mais altas, sobrevivem apenas os termos de troca e correlação e o termo de dispersão, os quais dependem explicitamente da densidade eletrônica. Nos métodos *tight-binding*, a correção em primeira ordem

para o termo de troca e correlação é um termo tipo Hückel estendido E_{EHT} , que é essencialmente responsável pela ligação covalente¹⁴⁶. Assim,

$$E^{(1)}[\rho] \cong E_{EHT}^{(1)} + E_{disp}^{(1)} \quad (23)$$

Devido às mudanças na densidade eletrônica de segunda ordem, a energia eletrostática líquida (ES) entre dois átomos torna-se relevante, e a energia de troca e correlação muda na região interatômica de curto alcance. Ambos os efeitos são normalmente descritos na forma de uma energia de Coulomb amortecida de curto alcance $E_{ES+XC}^{(2)}$ nos métodos *tight-binding*¹⁴⁶. E a energia de dispersão também é corrigida em segunda ordem, assim,

$$E^{(2)}[\rho] = E_{ES+XC}^{(2)} + E_{disp}^{(2)} \quad (24)$$

As mudanças de terceira ordem na dispersão e no termo de troca e correlação quase nunca são considerados de maneira explícita nos métodos *tight-binding*. Contudo, no xTB, eles são incluídos e a função deles é a de estabilizar átomos altamente carregados, como por exemplo, elementos eletronegativos como o oxigênio¹⁴⁶, portanto,

$$E^{(3)}[\rho] = E_{ES+XC}^{(3)} + E_{disp}^{(3)} \quad (25)$$

Assim, a expressão da energia no método GFN1-xTB¹⁴⁵ (E_{GFN1}) pode ser escrita da seguinte forma,

$$E_{GFN1} = E_{rep}^{(0)} + E_{disp}^{(0)} + E_{XB}^{(0)} + E_{EHT}^{(1)} + E_{ES+XC}^{(2)} + E_{ES+XC}^{(3)} \quad (26)$$

Em que, os sobrescritos de 0 a 3 indicam a ordem da expansão da série de Taylor que cada termo pertence. O termo $E_{rep}^{(0)}$ representa a energia repulsiva nuclear, a qual é dada pela seguinte expressão,

$$E_{rep}^{(0)} = \frac{1}{2} \sum_A^{N_{nuc}} \sum_B^{N_{nuc}} \frac{Z_{A,ef} Z_{B,ef}}{R_{AB}} e^{-\sqrt{\alpha_A \alpha_B} (R_{AB})^{k_f}} \quad (27)$$

Em que, $Z_{A,ef}$ e $Z_{B,ef}$ representam as cargas nucleares efetivas de cada átomo A e B, respectivamente, as quais definem a magnitude da energia de repulsão

nuclear. N_{nuc} é a quantidade de átomos do sistema, R_{AB} é a distância internuclear entre os átomos A e B, k_f é um parâmetro que no GFN1-xTB vale 1,5, e os expoentes α_A e α_B são parâmetros específicos para cada elemento químico. A energia de dispersão $E_{disp}^{(0)}$ da equação 28, é dada pelo modelo de dispersão D3¹⁴⁸ (E_{disp}^{D3}), o qual possui a seguinte expressão,

$$E_{disp}^{D3} = -\frac{1}{2} \sum_A \sum_B^{N_{nuc}} \frac{s_6 C_{6,AB}}{R_{AB}^6 + \left(a_1 \sqrt{\frac{C_{8,AB}}{C_{6,AB}}} + a_2 \right)^6} - \frac{1}{2} \sum_A \sum_B^{N_{nuc}} \frac{s_8 C_{8,AB}}{R_{AB}^6 + \left(a_1 \sqrt{\frac{C_{8,AB}}{C_{6,AB}}} + a_2 \right)^6} \quad (28)$$

Em que, $C_{n,AB}$ são os coeficientes de dispersão dipolo-dipolo ($n = 6$) e dipolo-quadrupolo ($n = 8$). s_6 , s_8 , a_1 e a_2 são parâmetros que no GFN1 valem 1,0, 2,4, 0,63 e 5,0, respectivamente. O terceiro da termo na expressão para E_{GFN1} representa uma correção para as ligações de halogênios fracas (FIGURA 3.2), as quais não são bem descritas por este modelo sem a adição deste termo.

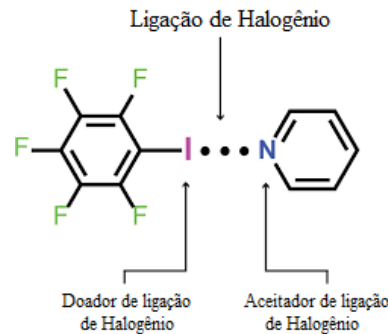


FIGURA 3.2 – Representação de uma ligação de halogênio fraca. Adaptado de GUO *et al*¹⁴⁹.

Por esta razão, é adicionado o termo $E_{XB}^{(0)}$, o qual introduz parâmetros que dependem de cada ligação covalente envolvendo um halogênio, e do ângulo θ_{AXB} formado entre os átomos A, X e B, em que X é o halogênio, B é um átomo ligado covalentemente a X, e A é o átomo aceitador da ligação de hidrogênio (FIGURA 3.2), ou seja, A é um átomo não covalentemente ligado a X mas que encontra-se próximo a ele, formando uma ligação de halogênio fraca, assim,

$$E_{XB}^{(0)} = \sum_A^{N_{XB}} \frac{1}{2} (1 - \cos\theta_{AXB})^6 k_X \frac{\left[\left(1,3 \frac{R_{cov,AX}}{R_{AX}}\right)^{12} - 0,44 \left(1,3 \frac{R_{cov,AX}}{R_{AX}}\right)^6 \right]}{\left[\left(1,3 \frac{R_{cov,AX}}{R_{AX}}\right)^{12} + 1 \right]} \quad (29)$$

Em que, N_{XB} é o número de ligação covalentes envolvendo um halogênio X , k_X é um parâmetro específico para cada halogênio X , $R_{cov,AX}$ é a soma dos raios covalentes dos átomos A e X , enquanto R_{AX} é a distância entre A e X .

O termo da energia de Hückel extendida $E_{EHT}^{(1)}$ da equação 28 é dado pela seguinte expressão,

$$E_{EHT}^{(1)} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu}^{EHT} \quad (30)$$

Em que, $P_{\mu\nu}$ é a matriz densidade de valência formada pela base de orbitais atômicos não ortogonais do método GFN1-xTB. Os elementos da matriz $H_{\mu\nu}^{EHT}$ são dados pela seguinte expressão,

$$H_{\mu\nu}^{EHT} = \frac{1}{2} K_{AB,ll'} S_{\mu\nu} (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) \Pi(R_{AB}, l, l') X(EN_A, EN_B) Y(\zeta_{A,l}, \zeta_{B,l'}) \quad (31)$$

Nesta expressão, $K_{AB,ll'}$ é uma constante de escalonamento específica para cada camada l e l' em cada elemento A e B . $S_{\mu\nu}$ são os elementos de sobreposição da matriz para os orbitais atômicos ϕ_{μ} e ϕ_{ν} , enquanto que $H_{\mu\mu}$ e $H_{\nu\nu}$ são os elementos diagonais. No GFN1-xTB estes elementos são representados da seguinte forma,

$$H_{mm} = h_A^l (1 + k_{CN,l} CN_A) \quad (32)$$

Em que m é igual a μ ou ν , h_A^l é um parâmetro específico para cada camada em cada elemento químico, enquanto $k_{CN,l}$ é um parâmetro específico para cada momento angular orbital, mas independente do elemento químico. E CN_A é o número de coordenação fracional atômico, os quais são obtidos pelo modelo de dispersão D3. O termo $\Pi(R_{AB}, l, l')$ da equação 33 possui a seguinte forma,

$$\Pi(R_{AB}, l, l) = \left(1 + k_{A,l} \sqrt{\frac{R_{AB}}{R_{cov, AB}}} \right) \left(1 + k_{B,l} \sqrt{\frac{R_{AB}}{R_{cov, AB}}} \right) \quad (33)$$

Em que, $R_{cov, AB}$ são as somas dos raios covalentes dos átomos A e B, enquanto $k_{A,l}$ são parâmetros específicos para cada camada de cada elemento químico. Os dois últimos termos da matriz $H_{\mu\nu}^{EHT}$ (equação 33) são termos dependentes respectivamente da eletronegatividade EN e das funções de base $\zeta_{A,l}$ e $\zeta_{B,l}$. No GFN1-xTB, este último termo vale 1 para qualquer função de base, ou seja,

$$Y(\zeta_{A,l}, \zeta_{B,l'}) = 1 \quad (34)$$

Enquanto que o termo que depende da eletronegatividade é dado pela seguinte expressão,

$$X(EN_A, EN_B) = 1 + k_{EN} \Delta EN_{AB}^2 \quad (35)$$

Em que, ΔEN é a diferença de eletronegatividade, cujos valores usados correspondem aos da escala de eletronegatividade de Pauling, e k_{EN} é um parâmetro que vale $-0,007$.

O termo $E_{ES+XC}^{(2)}$ da equação 28 representa a energia eletrostática e de troca e correlação isotrópica, a qual é expressa da seguinte forma,

$$E_{ES+XC}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_A^{N_{nuc}} \sum_B^{N_{nuc}} \frac{q_l q_{l'}}{\sqrt{R_{AB}^2 + \left(\frac{1}{\eta_{AB, ll'}}\right)^2}} \quad (36)$$

Em que, q_l e $q_{l'}$ são as cargas parciais de Mulliken para cada camada l , enquanto que $\eta_{AB, ll'}$ é específico para cada camada l e l' dos átomos A e B, respectivamente. O último termo da energia E_{GFN1} (equação 28) corresponde à correção eletrostática e de troca e correlação de terceira ordem, que possui a seguinte expressão,

$$E_{ES+XC}^{(3)} = \sum_A^{N_{nuc}} (q_A)^3 \Gamma_A \quad (37)$$

Em que Γ_A é um parâmetro específico para cada elemento químico, enquanto q_A é a somatória das cargas parciais de Mulliken para o átomo A . Todos os métodos xTB utilizam como funções de base, uma base mínima de orbitais atômicos gaussianos (GTO) que tentam representar de forma aproximada os orbitais atômicos de Slater (STO).

A vantagem dos métodos xTB é a obtenção de propriedades moleculares a um baixo custo computacional e fisicamente corretas, principalmente as geometrias (vibracionais), frequências e interações não covalentes (NCIs), as quais ele foi otimizado para bem reproduzi-las. O GFN1-xTB encontra-se parametrizado, atualmente, até o elemento com número atômico 86 da tabela periódica (radônio). Por esta razão, ele é considerado um método rápido, robusto, razoavelmente preciso e funciona para muitos sistemas metálicos¹⁴⁶.

3.4 – Fundamentos do método sTDA-xTB

Atualmente, a teoria do funcional da densidade dependente do tempo (TDDFT)¹⁵⁰⁻¹⁵³ é um dos métodos mais comuns para o cálculo de espectros eletrônicos e propriedades do estado excitado, embora exija um elevado custo computacional. Em linhas gerais, o TDDFT consiste em resolver a equação de Casida¹⁵⁰,

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega & 0 \\ 0 & -\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \quad (38)$$

Em que, X e Y são as autofunções do sistema, as quais representam os coeficientes de resposta linear dependentes das frequências de excitação eletrônica, em que X está relacionado com a absorção de um fóton, enquanto que Y com a emissão de um fóton, ω é um vetor que representa os autovalores da equação acima, os quais representam as energias de excitação eletrônica do sistema, sendo que ω está relacionada com a absorção de um fóton, enquanto que

– ω com a emissão de um fóton. A e B são matrizes cujos elementos são dados pelas seguintes expressões,

$$A_{ia,jb} = \delta_{ij}\delta_{ab}(\epsilon_a - \epsilon_i) + 2\langle ia|jb\rangle - \alpha_x\langle ij|ab\rangle + (1 - \alpha_x)\langle ia|V_{xc}|jb\rangle \quad (39)$$

$$B_{ia,jb} = 2\langle ia|bj\rangle - \alpha_x\langle ib|aj\rangle + (1 - \alpha_x)\langle ia|V_{xc}|bj\rangle \quad (40)$$

Em que, os índices a e b correspondem aos orbitais virtuais enquanto que i e j à orbitais ocupados, ϵ_a e ϵ_i correspondem às energias dos orbitais virtuais e ocupados obtidos de um cálculo DFT do estado fundamental. Os termos $2\langle ia|jb\rangle$ (equação 41) e $2\langle ia|bj\rangle$ (equação 42) são integrais de troca, ou seja,

$$\langle ia|jb\rangle = \iint \frac{\psi_i(r_1)\psi_a(r_1)\psi_j(r_2)\psi_b(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (41)$$

E α_x é um parâmetro que corresponde à quantidade do termo de troca de Fock que será misturado com o funcional de troca e correlação V_{xc} , ou seja, este método utiliza um funcional de troca e correlação híbrido, haja visto que estes funcionais tem apresentados resultados melhores para o TDDFT, quando comparado aos funcionais não-híbridos¹⁵⁴. É importante ressaltar que os termos multiplicados por este fator α_x são integrais de Coulomb na matriz A , enquanto que na matriz B , são integrais de troca. A principal diferença entre essas matrizes é que A possui as energias dos orbitais ocupados e virtuais, enquanto que B não, portanto, em uma possível aproximação para simplificar este problema, a matriz A não poderia ser desprezada, uma vez que é nela estão as energias do orbitais, por este motivo que na aproximação de Tamm-Dancoff (TDA)¹⁵⁵, a contribuição da matriz B é desprezada, o que simplifica a expressão para um problema de autovalores na forma,

$$AX_{TDA} = \omega_{TDA}X_{TDA} \quad (42)$$

Em que, X_{TDA} é a autofunção e ω_{TDA} são os autovalores na aproximação de Tamm-Dancoff. A vantagem do TDA é que as energias dos estados excitados

calculados por ela, são apenas um pouco maiores que as calculadas pelo TDDFT, porém a um custo computacional menor¹⁵⁵.

O método sTDA (aproximação de Tamm-Dancoff simplificada)¹⁵⁶ propõe três simplificações à TDA. A primeira delas é desprezar a contribuição do termo de troca e correlação na matriz A , a fim de reduzir o alto custo computacional que a integração numérica deste termo necessita. A segunda aproximação é substituir as integrais de troca e de Coulomb $\langle ia|jb\rangle$ e $\langle ij|ab\rangle$, pela seguinte expressão,

$$\langle pq|rs\rangle \cong \sum_A^N \sum_B^N q_{pq,A} q_{rs,B} \gamma_{AB} \quad (43)$$

Em que, pq podem ser substituídos por ia ou ij , rs por jb ou ab , $q_{ia,A}$ e $q_{jb,B}$ são as cargas obtidas da análise da população de Löwdin¹⁵⁷, e γ_{AB} é um termo que possui uma expressão diferente para as integrais de troca e outra para as integrais de Coulomb,

$$\gamma_{AB} = \begin{cases} \beta \sqrt{\frac{1}{(R_{AB})^\beta + (\alpha_x \eta)^{-\beta}}} , & \text{Coulomb} \\ \alpha \sqrt{\frac{1}{(R_{AB})^\alpha + (\eta)^{-\alpha}}} , & \text{Troca} \end{cases} \quad (44)$$

Em que, R_{AB} é a distância interatômica entre os átomos A e B , η é a dureza química dos átomos A e B , cujos valores encontram-se tabelados para todos os elementos da tabela periódica no trabalho de GHOSH e ISLAM¹⁵⁸, α e β são parâmetros empíricos ajustados para algumas energias de excitação de referência, os quais encontram-se tabelados no trabalho original do sTDA¹⁵⁶. Uma vez que α e β são parâmetros empíricos, pode-se dizer que embora este método despreze o termo de troca e correlação, parte da correlação eletrônica é capturada pelo ajuste destes dois parâmetros.

A terceira e última simplificação deste método é restringir o espaço de configurações a um intervalo de energias de excitações pré-definido, o que

reduz o tamanho da matriz A significativamente, contribuindo para uma redução do custo computacional. Em outras palavras, a matriz A irá conter todas as excitações até o limite de energia pré-estabelecido pelo usuário. Neste trabalho, apenas excitações com energia de até 5 eV foram computadas, e por este motivo, no espectro calculado não há qualquer banda em comprimentos de onda menores que 247,97 nm (~ 5 eV).

3.5 – Sistemas modelo

O modelo da folha de PHI foi construído baseado na microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (FIGURA 3.3a) deste material, realizada pela equipe da professora Nadja Takarina do Instituto Max-Planck de Coloides e Interfaces, na Alemanha. De forma a manter a simetria da estrutura encontrada, os modelos foram construídos contendo 6 poros (anéis de imida de heptazina) ao redor de um poro central, como mostra FIGURA 3.3b, em que os nitrogênio circulos em vermelho, representam os nitrogênios com valência incompleta, os quais conferem carga negativa à estrutura.

Como este material possui contra-íons em sua estrutura, o *software* Themis¹⁴⁰ foi utilizado para adicionar os cátions Na^+ e Mg^{2+} às monocamadas de PHI, usando o potencial de Lennard-Jones cujos parâmetros foram obtidos do campo de força CHARMM36¹⁵⁸. Os *grids* ao redor da folha de PHI foram construídos usando a distância acessível ao solvente e mais um incremento de 0,1 a 2 Å, totalizando 20 *grids* diferentes. Essa faixa de raios foi usada, porque não se sabia à priori qual era a distância ideal de interação de cada íon com a folha de PHI. Cada ponto do *grid* foi substituído por um Na^+ e a energia de interação calculada em cada ponto. A partir disso, a função de partição era montada e a energia livre calculada. A estrutura obtida pelo *grid* que produzisse a menor energia livre era usada na próxima etapa, a qual adicionava um novo cátion Na^+ , e uma nova varredura de *grids* era feita, repetindo este ciclo até obter a estrutura final de Na-PHI contendo 30 Na^+ , como pode ser visualizado no esquema da

FIGURA 3.4. Os grids que proporcionaram as menores energias livre na maioria das etapas foram os com 0,7 e 0,8 Å.

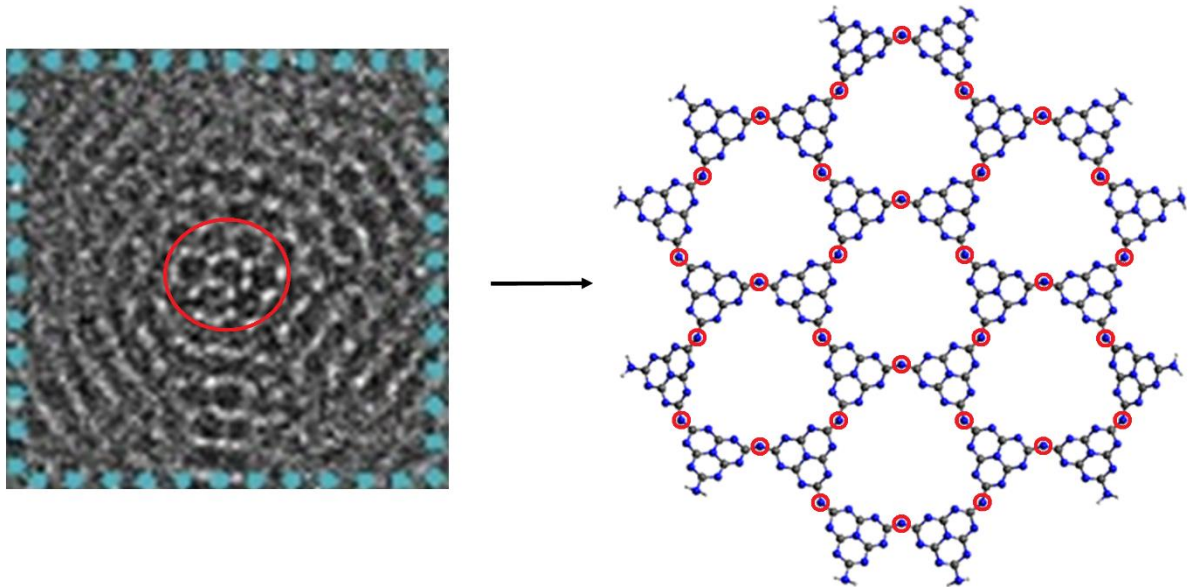


FIGURA 3.3 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) para o Mg-PHI (à esquerda), e a estrutura otimizada da monocamada de PHI no vácuo com carga -30 usando o hamiltoniano GFN1-xTB¹⁴⁶ (à direita), construída a partir da imagem de HRTEM. As esferas azuis, pretas e brancas representam os átomos de N, C e H, respectivamente, enquanto os N com círculos vermelhos representam os nitrogênios carregados negativamente.

Em seguida, a monocamada de Na-PHI obtida através do procedimento anterior, foi utilizada para empilhar duas camadas de Na-PHI com o auxílio, novamente, do Themis¹⁴⁰. Para isso, foi construído um novo *grid* no formato de linha com comprimento de 20 Å, perpendicular ao plano da folha de PHI, e que passava pelo centro geométrico da folha, como mostra a FIGURA 3.5. Este *grid* possuía apenas 201 pontos, e em cada ponto, a segunda camada foi rotacionada entre 0° a 360° em intervalos de 1°, ao redor do eixo imaginário formado entre os seus centros geométricos.

O mesmo procedimento foi repetido para empilhar uma terceira camada, usando a estrutura com 2 camadas como a de referência. Em ambos os

sistemas, a rotação mais estável entre cada folha foi de 14° , e as estruturas resultantes estão representadas na FIGURA 3.6.

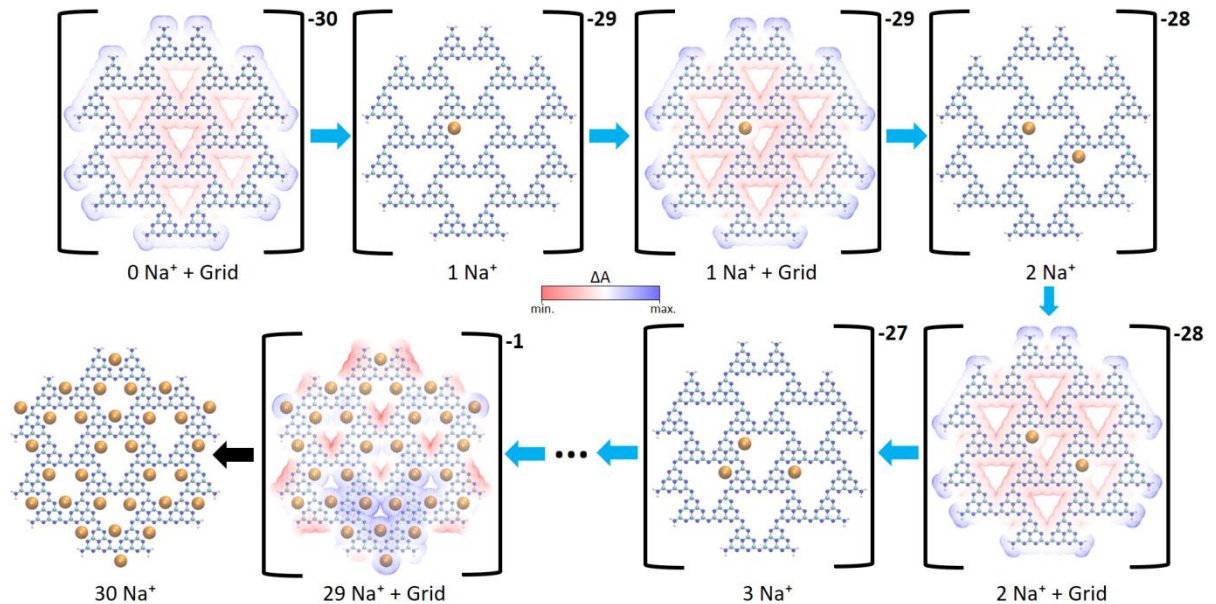


FIGURA 3.4 – Esquema de adição de Na^+ à monocamada PHI através do *software* Themis. As esferas verde, azul, branca e laranja representam os átomos de C, N, H e Na, respectivamente. No grid, os pontos azuis e vermelhos representam as regiões de energia livre menos e mais negativas, respectivamente.

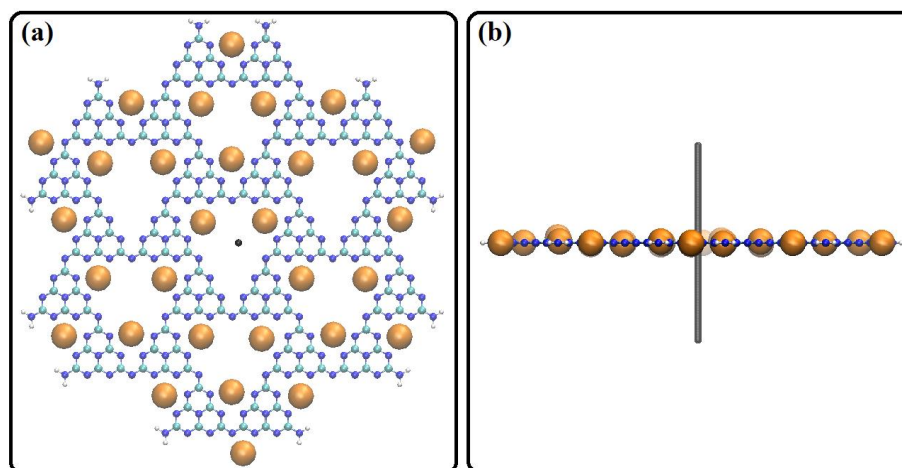


FIGURA 3.5 – Ilustração da (a) vista frontal e (b) lateral da posição do grid na monocamada de Na-PHI. As esferas verde claro, azul, branca e laranja representam os átomos de C, N, H e Na, enquanto as esferas pretas representam os pontos do grid.

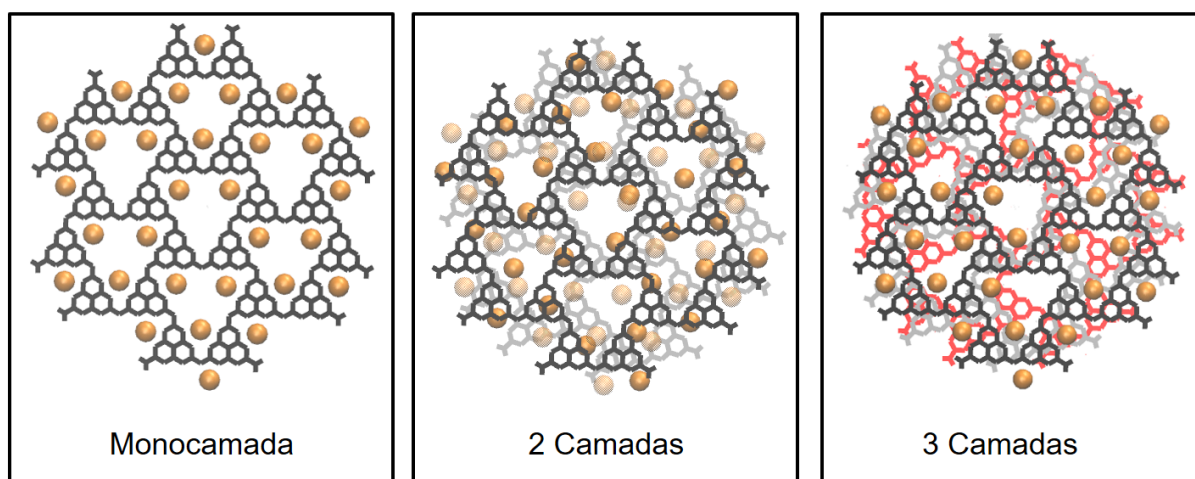


FIGURA 3.6 – Representação das estruturas iniciais de Na-PHI com (a) uma, (b) duas e (c) três camadas. A primeira, segunda e terceira camada estão representadas em preto, cinza e vermelho, respectivamente. As esferas laranjas representam os cátions Na^+ .

Como o sistema experimental de Mg-PHI também possui cátions Na^+ , por ser preparado através de um processo de troca catiônica a partir do Na-PHI, então foi proposto um esquema para substituir os cátions Na^+ de cada sistema inicial de Na-PHI para construir os modelos iniciais de Mg-PHI. Neste esquema, o Themis¹⁴⁰ foi utilizado para encontrar os 2 cátions Na^+ com maior energia livre de interação, os quais eram removidos, e um novo cálculo do Themis foi feito para encontrar a posição com menor energia livre para o primeiro Mg^{2+} interagir, em seguida, 2 novos cátions Na^+ com maior energia livre eram removidos, e um segundo Mg^{2+} era adicionado com o auxílio do Themis, até atingir uma proporção de 4:3 $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$, como mostra a FIGURA 3.7. Esta proporção foi obtida a partir das porcentagens em massa experimentais da Tabela 3.1. As estruturas resultantes para o Mg-PHI com uma, duas e três camadas estão ilustradas na FIGURA 3.7.

Como forma de validar os modelos construídos, as proporções em massa de cada elemento foram confrontados com os dados de termogravimetria, os quais podem ser visualizados na Tabela 3.1, e foi verificado que as proporções em massa estavam dentro do erro experimental ou próximas do mesmo. Para o

cálculo das proporções em massa, foram adicionadas moléculas de águas aos poros de PHI até atingir o limite inferior e superior do erro experimental, visto que este material mesmo seco possui água.

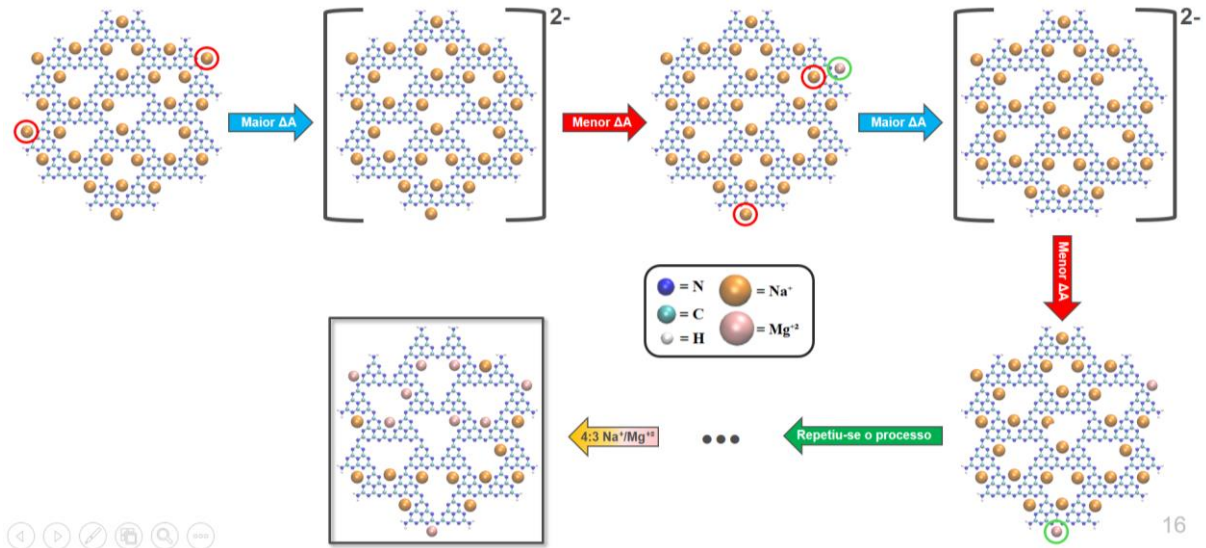


FIGURA 3.7 – Esquema para a substituição de Na^+ por Mg^{2+} até a proporção 4:3 $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$. As esferas azul, preta e branca representam os átomos de C, N e H, respectivamente, enquanto que as esferas rosas e laranjas representam respectivamente os cátions Mg^{2+} e Na^+ .

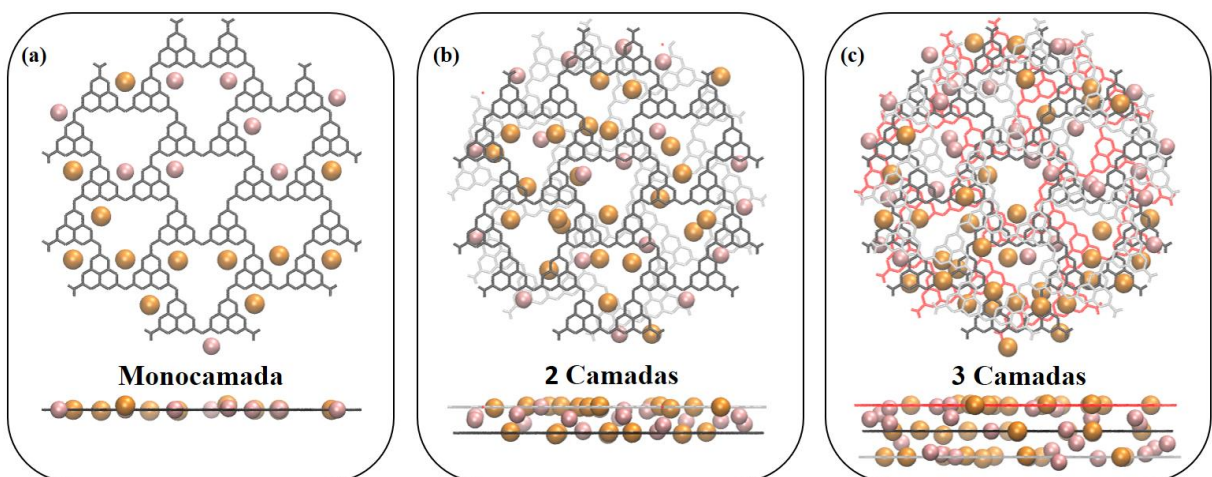


FIGURA 3.8 – Representação das estruturas iniciais de Mg-PHI com uma, duas e três camadas. A primeira, segunda e terceira camada estão representadas em preto, cinza e vermelho, respectivamente. As esferas laranjas e rosas representam os cátions Na^+ e Mg^{2+} , respectivamente.

Tabela 3.1 – Porcentagens em massa de H₂O, N, C, H, Na⁺ e Mg²⁺, para o Na-PHI e Mg-PHI experimental em comparação com os modelos teóricos contendo o mínimo e o máximo da porcentagem de água experimental dentro dos poros.

	%H₂O	%N	%C	%H	%Na	%Mg
Na-PHI (Exp.)	15,3 (±1,5)	40,1 (±2,0)	26,0 (±2,0)	2,11 (±0,7)	10,4 (±2,13)	0,00
Na-PHI (Min.)	13,83	47,07	27,67	1,92	11,05	0,00
Na-PHI (Max.)	16,71	45,50	26,74	2,23	10,68	0,00
Mg-PHI (Exp.)	22,2 (±1,5)	40,5 (±2,0)	26,6 (±2,0)	2,62 (±0,7)	3,74 (±0,36)	3,15
Mg-PHI (Min.)	20,87	44,85	26,36	2,69	4,21	3,34
Mg-PHI (Max.)	23,80	43,19	25,39	3,00	4,05	3,21

Após esta etapa de construção dos modelos de Na-PHI e Mg-PHI com uma, duas e três camadas, uma caixa de simulação de 7 nm de aresta foi construída ao redor de cada modelo, e solvatada com 10718 moléculas de água, para que fossem utilizadas como as estruturas iniciais das dinâmicas moleculares em solução aquosa.

Além desses modelos foram construídas folhas de Na-PHI com os cátions em posições que preservam a simetria da estrutura, uma vez que nas folhas de Na-PHI e Mg-PHI obtidas com o Themis¹⁴⁰, os cátions não estão dispostos de maneira simétrica. E isto se deve à limitações do próprio Themis que ao selecionar um sítio como o mais estável, ele não é capaz de adicionar outros cátions em cada sítio equivalente a este, a fim de preservar a simetria da estrutura, antes de iniciar uma nova rodada de busca, e adicionar novamente os íons em todas as posições equivalentes por simetria. Esses modelos simétricos são úteis para estudar a rotação entre duas folhas de Na-PHI, uma vez que a folha de PHI possui naturalmente um eixo de rotação próprio C₃ que passa pelo baricentro do poro central e é perpendicular ao plano da folha. Tal eixo se perde quando os cátions não são distribuídos de forma uniforme e simétrica.

Deste modo, com os íons Na⁺ dispostos de forma perfeitamente simétrica nos poros da folha de PHI, os elementos de simetria da folha são preservados, e um problema de estudo de rotações entre duas folhas de Na-PHI,

que antes deveriam ser analisados rotações entre 0° a 360° , é simplificado para rotações entre 0° e 60° , uma vez que em 0° as folhas estão paralelas, em 60° as folhas estão antiparalelas, e qualquer rotação acima de 60° é simetricamente idêntica a alguma das rotações dentro do intervalo de 0 a 60° , de tal forma que uma rotação de 70° é igual à uma rotação de 50° , 80° à uma rotação de 40° , 90° à uma de 30° , e assim por diante.

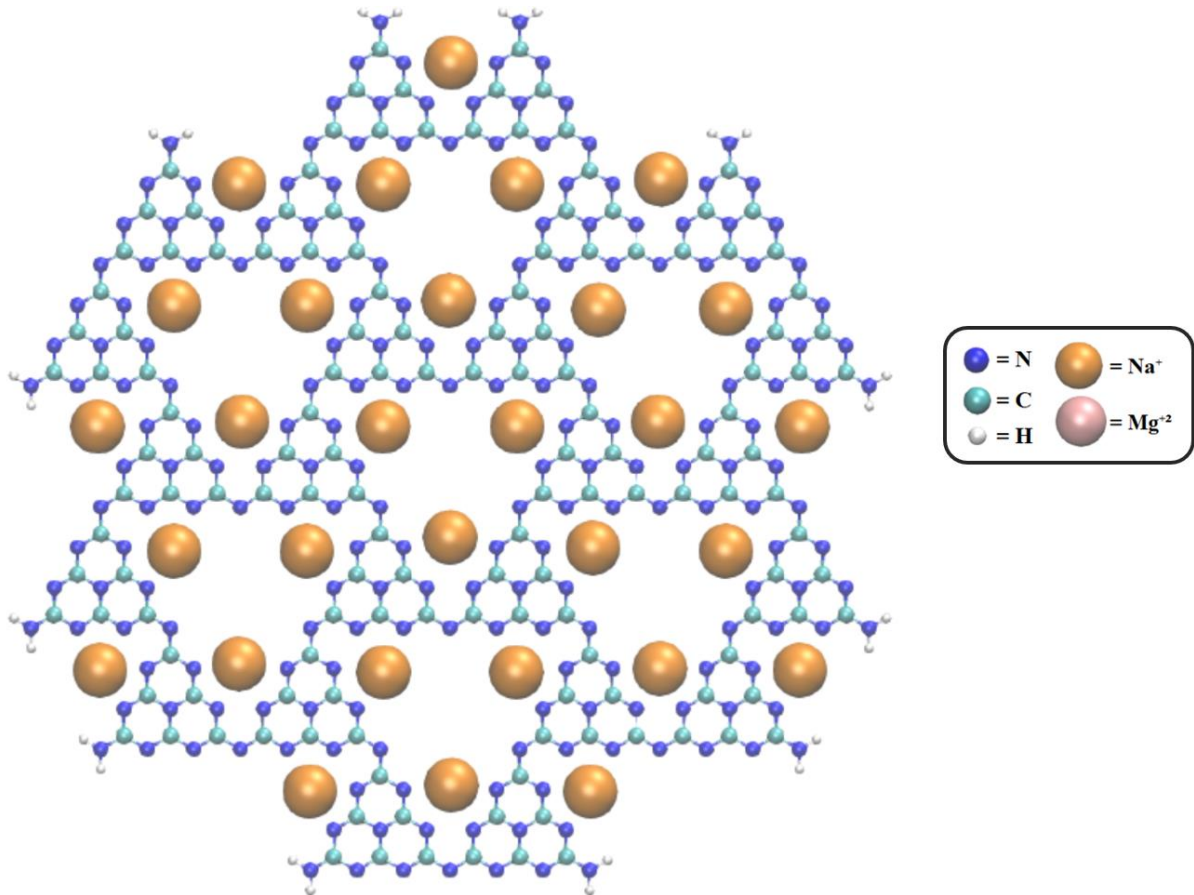


FIGURA 3.9 – Ilustração do modelo de PHI com os cátions Na^+ (esferas laranjas) em posições que preservam a simetria da folha. As esferas azuis, pretas e brancas, representam respectivamente os átomos de C, N e H.

Sendo assim, para a realização do estudo de rotações, o ângulo entre as folhas foi variado de 0° a 60° em passos de 10° , o que deu origem à 7 modelos diferentes (FIGURA 3.10).

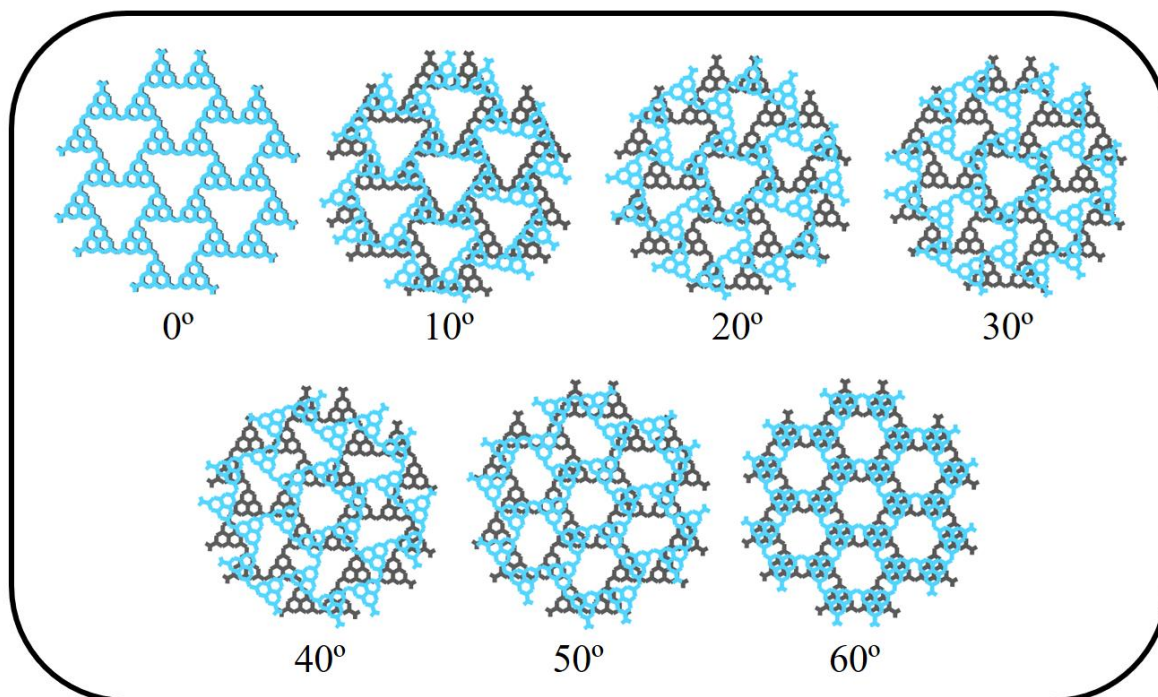


FIGURA 3.10 – Representação dos modelos iniciais com rotações entre 0° a 60° entre duas folhas de Na-PHI.

3.6 – Parâmetros utilizados nas simulações e protocolo de dinâmica molecular

Todas as simulações de dinâmica molecular foram realizadas com o pacote computacional GROMACS 2019.4^{161,162} utilizando o campo de força CHARMM36¹⁵⁸. Porém, não haviam parâmetros no campo de força próprios para a estrutura de heptazina, portanto, buscamos utilizar tipos atômicos de moléculas diferentes que estivessem em ambientes químicos parecidos com o C e N da heptazina. Sendo assim, o tipo atômico selecionado para todos os átomos de carbono foi o CG2R64, o qual corresponde ao C da molécula de guanidina (FIGURA 3.11). O tipo atômico NG2R62, que corresponde ao N da molécula de piridina foi utilizado para todos os nitrogênios da estrutura, exceto os nitrogênios terciários e os ligados a hidrogênios. Neste último, foi utilizado o tipo atômico NG2S3, que corresponde ao N da anilina. Enquanto que para os N terciários, foi

utilizado o tipo atômico NG2R61 que corresponde aos nitrogênios de iminas de anéis de 6 membros planares. No campo de força CHARMM este é o tipo atômico de nitrogênio usado para conectar anéis e para realizar ligações glicosídicas. E para os hidrogênios, foi utilizado o tipo atômico HGP4, que corresponde ao H de grupos $-NH_2$. A FIGURA 3.11 ilustra as estruturas das moléculas citadas anteriormente, de onde os tipos atômicos foram selecionados.

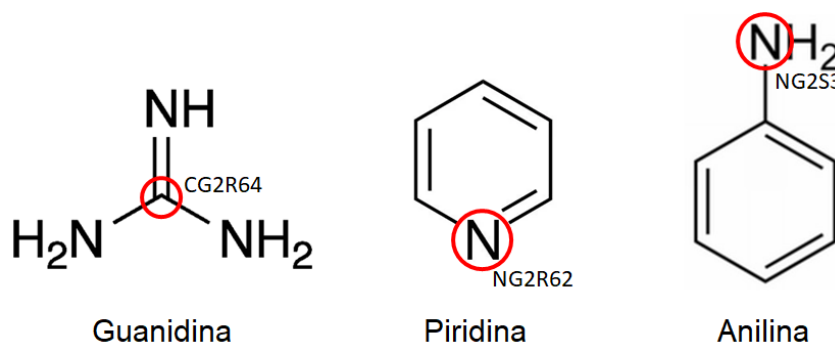


FIGURA 3.11 – Ilustração das moléculas de guanidina (à esquerda), piridina (ao centro) e anilina (à direita), com os principais tipos atômicos, utilizados neste trabalho, em destaque.

Como a estrutura inicial de PHI possui carga total negativa, e como as cargas parciais para os tipos atômicos selecionados foram parametrizadas para estruturas neutras, então foram realizados cálculos quânticos para obter as cargas parciais, utilizando para isso o *software* xtb¹⁶³ na versão 6.3.2 com o hamiltoniano GFN1-xTB, onde o modelo inicial da folha de PHI com carga -30 *e* foi otimizado no vácuo e sem contra-íons em sua estrutura. O esquema de carga do tipo CM5¹⁶⁴ foi escolhido para obtenção das cargas parciais, por ser um modelo que é pouco dependente da conformação da estrutura, e essencialmente independente das funções de base utilizadas. A média aritmética das cargas CM5 para cada conjunto de átomos equivalentes por simetria, obtidas neste cálculo, foram usadas como as cargas parciais de cada tipo atômico diferente (FIGURA 3.12), os quais podem ser visualizados na Tabela 3.2.

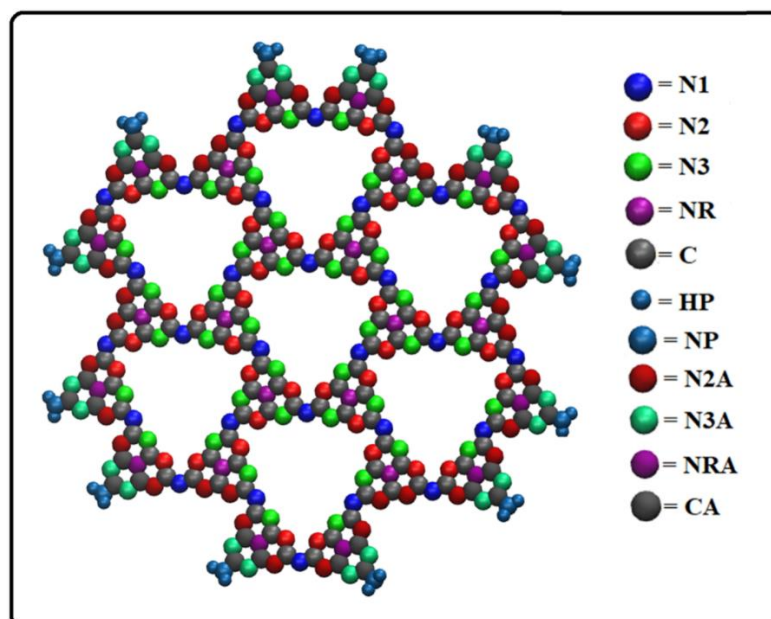


FIGURA 3.12 – Tipos atômicos definidos no modelo da folha de PHI.

Tabela 3.2 – Correspondência entre o tipo atômico definido por simetria (ilustrados na FIGURA 3.12) das folhas de PHI com o tipo atômico do campo de força CHARMM36, e as suas respectivas cargas parciais.

Tipo atômico	carga (e)
C	0,64778
CA	0,62249
NP	-0,953713
N1	-0,58073
N2	-0,606309
N3	-0,606309
N2A	-0,674266
N3A	-0,674266
NR	-0,445383
NRA	-0,472875
HP	0,336921

Algumas interações ligantes não possuíam parâmetros no campo de força, e portanto, foram utilizados parâmetros de moléculas parecidas. Assim, para os diedros impróprios CG2R64-NG2R62-NG2R62-NG2R62 e CG2R64-

NG2R62-NG2R62-NG2R61 foram usados os parâmetros do diedro impróprio CG2R64-NG2R62-NG2R62-NG2S3. E para o diedro próprio NG2R62-CG2R64-NG2R62-CG2R64 foram usados os parâmetros do diedro NG3C51-CG2R53-NG2R50-CG3C52 da molécula de 2-imidazolina.

Embora haja parâmetros no campo de força para este último diedro, eles foram parametrizados para moléculas pequenas e neutras, e a constante de força deles permitia uma alta flexibilidade na folha, a qual fazia com que as suas extremidades se juntassem e não retornassem mais à posição original, bem como as unidades de heptazina se aglutinassem e a estrutura toda se enrolasse, formando uma espécie de aglomerado. Portanto, assumimos que as constantes de força para estes diedros eram baixas, e então, resolvemos pegar emprestado os parâmetros de diedros parecidos, e o diedro da molécula de 2-imidazolina, além de ser parecido com o nosso, possuía uma constante de força 10 vezes maior, o que resolveu o problema.

Para os cátions Na^+ e Mg^{2+} foram usados os parâmetros do próprio campo de força para estes íons, e para a água foi utilizado o modelo TIP3P, o qual é recomendado pelos desenvolvedores deste campo de força. Para os modelos com anéis de heptazina, o protocolo de dinâmica molecular em solução aquosa seguiu as seguintes etapas: Primeiramente, realizamos uma etapa inicial de minimização de energia usando o algoritmo *steepest-descent*, seguida de uma simulação de dinâmica molecular no *ensemble* NVT de 500 ps a 298,15 K (Termostato: *v-rescale*¹³⁷, $\tau_T = 0,1$ ps), e uma simulação de dinâmica molecular no *ensemble* NPT de 1000 ns a 298,15 K e 1 bar de pressão (barostato: Berendsen¹³⁷, $\tau_P = 1,0$ ps, $\kappa = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$, termostato: *v-rescale*, $\tau_T = 0,1$ ps).

O estudo de rotações entre folhas foi realizado no vácuo, e portanto, o protocolo foi um pouco diferente do descrito acima. Para cada rotação, após a etapa de minimização de energia (algoritmo *steepest-descent*), foi feita uma dinâmica molecular no vácuo usando o *ensemble* NVT (temperatura: 298,15 K,

termostato: *v-rescale*¹³⁷ e τ_T : 0,1 ps) com 50 ns de equilíbrio e 100 ns de produção.

Além disso, em todos os cálculos, o centro de massa translacional foi removido e todas as ligações com átomos de hidrogênio foram restringidas utilizando o algoritmo LINCS¹⁶⁵ com a expansão da matriz de acoplamento de restrição até a 4ª ordem. Nas simulações no vácuo, também foi removido o movimento de rotação ao redor do centro de massa.

Em todas as simulações foram usadas condições periódicas de contorno, o que significa que quando um determinado átomo ou molécula sair por um dos lados da caixa de simulação, ele reaparece no lado oposto, sendo assim, o efeito disso é que a simulação segue como se houvesse um número infinito de réplicas periódicas da caixa de simulação, em todas as direções do espaço.

Para a visualização das trajetórias bem como para gerar as ilustrações dos sistemas mostradas ao longo deste trabalho, foi utilizado o *software* VMD 1.9.3¹⁶⁶. As análises de distribuição radial de pares foram feitas usando o GROMACS^{161,162}.

Todas as simulações foram realizadas no supercomputador Santos Dumont, administrado pelo Laboratório Nacional de Computação Científica, localizado em Petrópolis – RJ.

3.7 – Cálculos de estados excitados

Os estados excitados eletrônicos foram calculados apenas para o Mg-PHI, uma vez que de acordo com os nossos colaboradores experimentais, este foi o sistema que apresentou o melhor rendimento quântico, dentre todos os sistemas M-PHI investigados. Então, com o intuito de fornecer evidências de que os elétrons fotoexcitados poderiam ser transferidos do PHI para as moléculas de água, e também de avaliar o papel dos cátions neste processo, foram realizados cálculos de estados excitados usando o nível de teoria sTDA/xTB¹⁵⁶.

O modelo para o cálculo dos estados excitados foi construído a partir da última estrutura obtida ao final da dinâmica molecular com o Mg-PHI em solução aquosa, selecionando apenas os cátions que estavam dentro dos poros ou em contato direto com as bordas laterais das folhas de PHI, bem como as moléculas de água que estão ao redor de cada cátion ou dentro dos poros. Como os cátions Na^+ e Mg^{2+} foram particionados entre os poros de PHI e o seio da solução, o sistema modelo resultante possuía uma carga líquida de $-21 e$, o que dificultava a convergência dos cálculos de química quântica e produzia espectros UV-Vis em desacordo com o espectro experimental.

Para solucionar este problema, o sistema modelo foi neutralizado, adicionando 21 cátions Na^+ nas posições termodinamicamente mais favoráveis (energia livre mais negativa) com o auxílio do *software* Themis¹⁴⁰ (FIGURA 3.13).

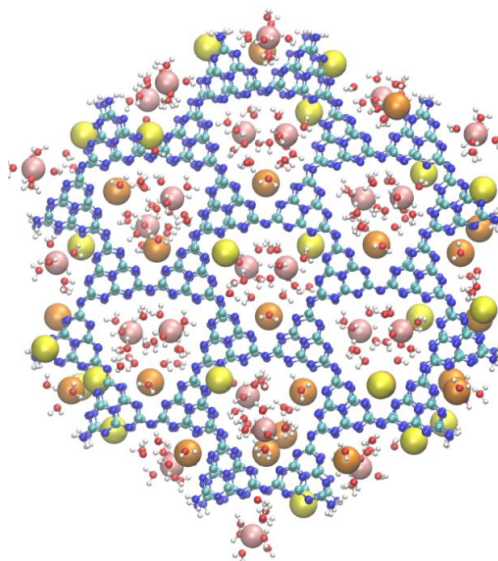


FIGURA 3.13 – Modelo de Mg-PHI usado em cálculos sTDA-xTB, onde as esferas rosas, azuis, brancas, vermelhas, laranja e rosa representam os átomos de C, N, H, O, Na e Mg, respectivamente, enquanto as esferas amarelas representam os 21 cátions Na^+ extras adicionados para neutralizar o sistema.

O espectro UV-vis calculado, bem como a análise dos orbitais naturais de transição (NTO) foram realizados usando a aproximação simplificada

de Tamm-Dancoff (sTDA) implementada no software *stda*¹⁵⁶ com um limite de energia de até 5 eV, usando a função de onda gerada pelo *software* *xtb4stda*¹⁶⁷. Para uma molécula pequena, é possível que apenas um único NTO seja responsável por uma certa transição eletrônica com uma dada energia, porém para um sistema covalente maior, como o material deste estudo, uma mesma transição eletrônica com um certo valor de energia, pode ocorrer de diferentes formas, com o elétron sendo transferido de diferentes regiões da folha, dando origem a um conjunto de NTOs, cada um com sua respectiva probabilidade, para uma única transição. Por esta razão, o sTDA escreve os NTOs com as maiores probabilidades para cada transição, o que dá origem a arquivos contendo entre 4 a 10 NTOs por transição. Sendo assim, um *script* escrito em *shell* foi desenvolvido para construir o orbital NTO médio (tanto para o buraco quanto para a carga) de cada transição de interesse, de acordo com a seguinte expressão,

$$\psi = \sum_n |c_n|^2 \psi_n \quad (45)$$

Em que, c_n são os coeficientes das funções de onda (ψ_n) de cada NTO, e ψ é a função de onda média (NTO médio). O *software* *Gabedit*¹⁶⁸ foi utilizado para gerar os arquivos *cube* contendo as isosuperfícies dos NTO médios, e o *software* *VMD*¹⁶⁶ foi utilizado para plotar os NTOs.

4 – Resultados e discussões

4.1 – Análise da distribuição dos cátions nos poros do PHI em solução aquosa

Ao final de cada dinâmica molecular em solução aquosa, nos sistemas com mais de uma camada, as folhas se alinham, permanecendo paralelas umas às outras, formando poros. Esse alinhamento provavelmente se deve à minimização da repulsão elétrica, pois ao formar poros mais profundos, há mais espaço para os íons se acomodarem. Logo, os íons atuam como uma espécie de cola eletrostática que une e alinha as folhas.

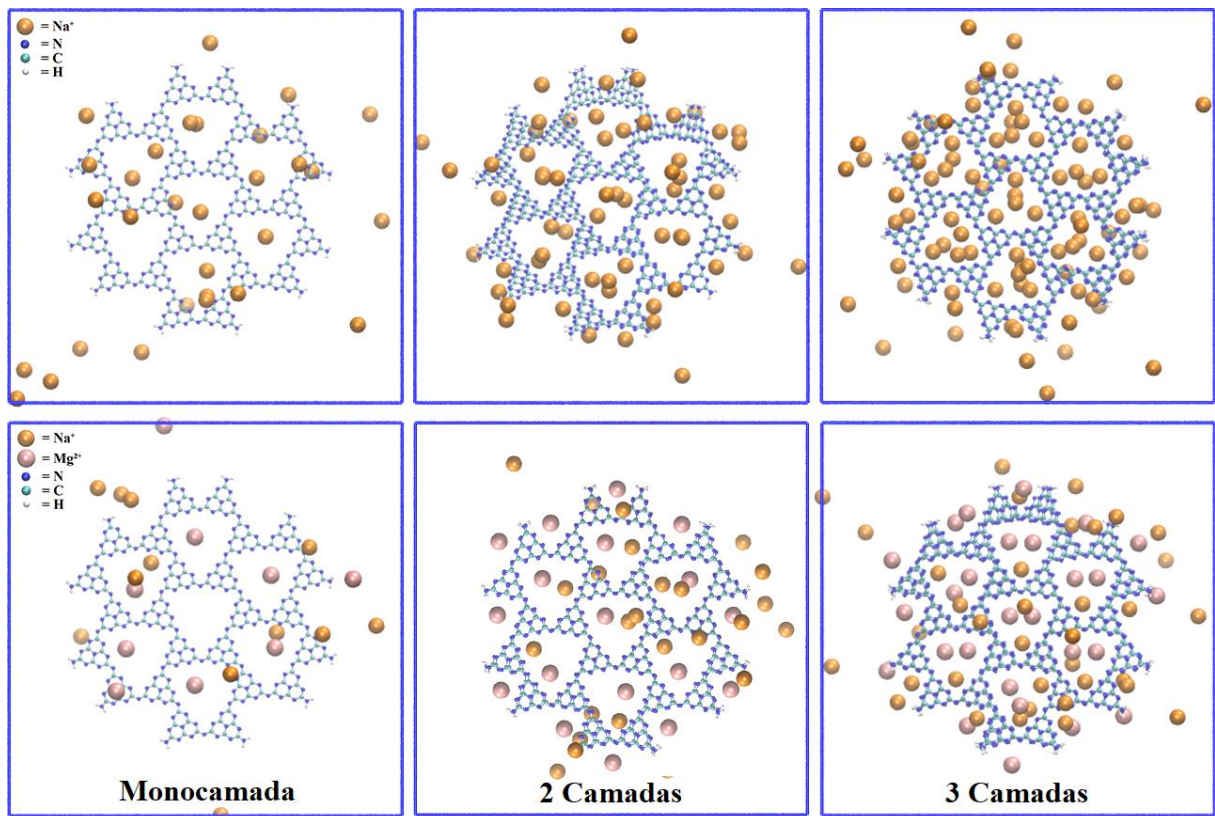


FIGURA 4.1 – Representação do último passo da trajetória para o Na-PHI e Mg-PHI com uma, duas, três camadas, em solução aquosa. As moléculas de água foram suprimidas para melhorar a visualização.

As energias totais para cada sistema estão representadas nos gráficos da FIGURA 4.2. É possível observar que os sistemas com Na-PHI atingem um patamar de energia mais rápido que os sistemas com Mg-PHI. Como estes últimos

atingiram um patamar de estabilidade somente após 300 ns, todas as demais análises foram feitas a partir deste tempo de simulação, totalizando 700 ns de produção.

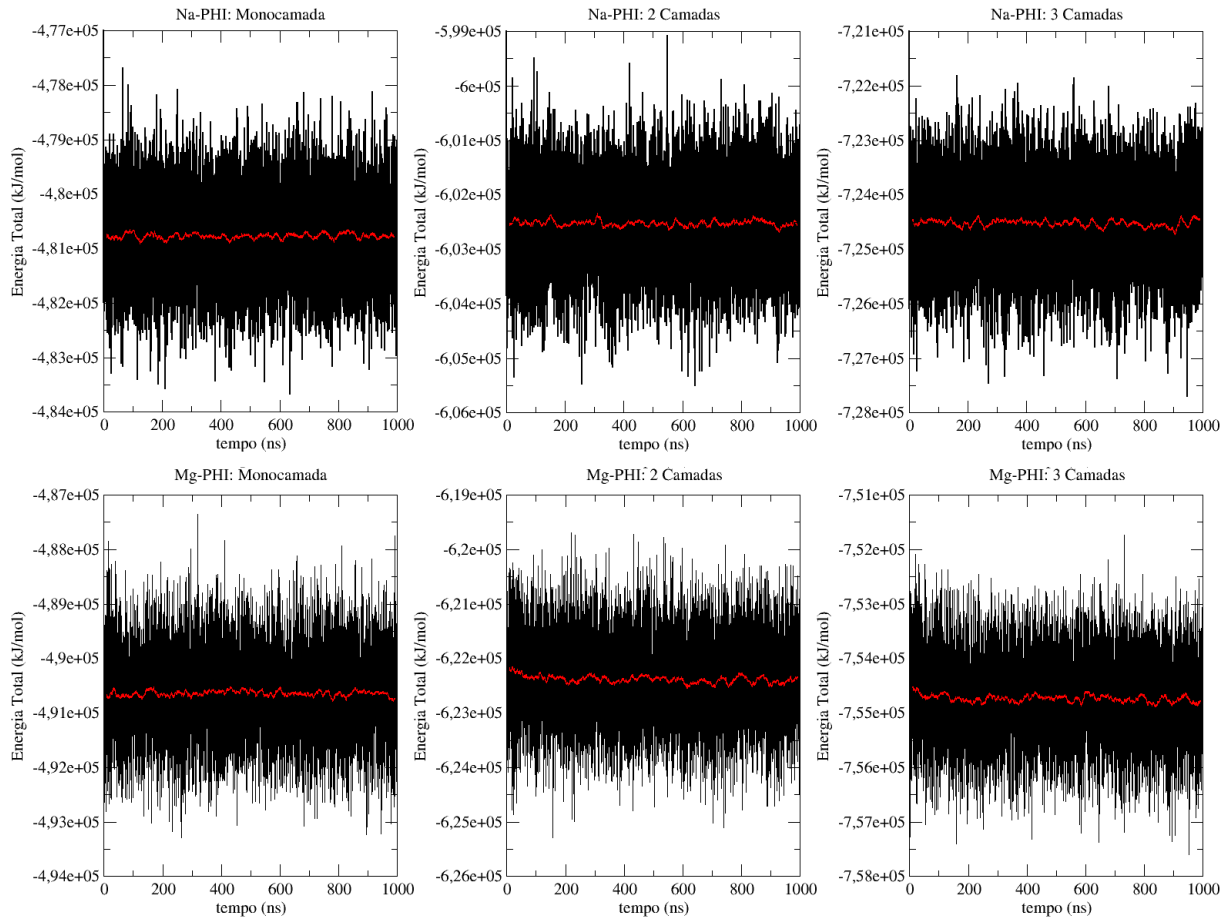


FIGURA 4.2 – Energias totais em função do tempo de simulação para cada dinâmica molecular em solução aquosa no *ensemble* NPT. A média móvel da energia total foi feita a cada 200 pontos, representada pela curva vermelha.

A análise da distribuição dos íons nos poros das folhas de PHI foi realizada através da análise da distribuição radial de pares (RDF). Para o Na^+ , o perfil das RDFs (FIGURA 4.3) é muito similar tanto no Na-PHI quanto no Mg-PHI, o que indica que não há muita diferença na posição preferencial do Na^+ entre estes materiais. As baixas intensidades dos picos das RDFs para a monocamada são um resultado da baixa tendência desses íons de permanecerem nos “poros” desse sistema. A razão para isso se deve ao fato de que com apenas uma camada não há um poro propriamente dito, devido à baixa espessura da folha de PHI.

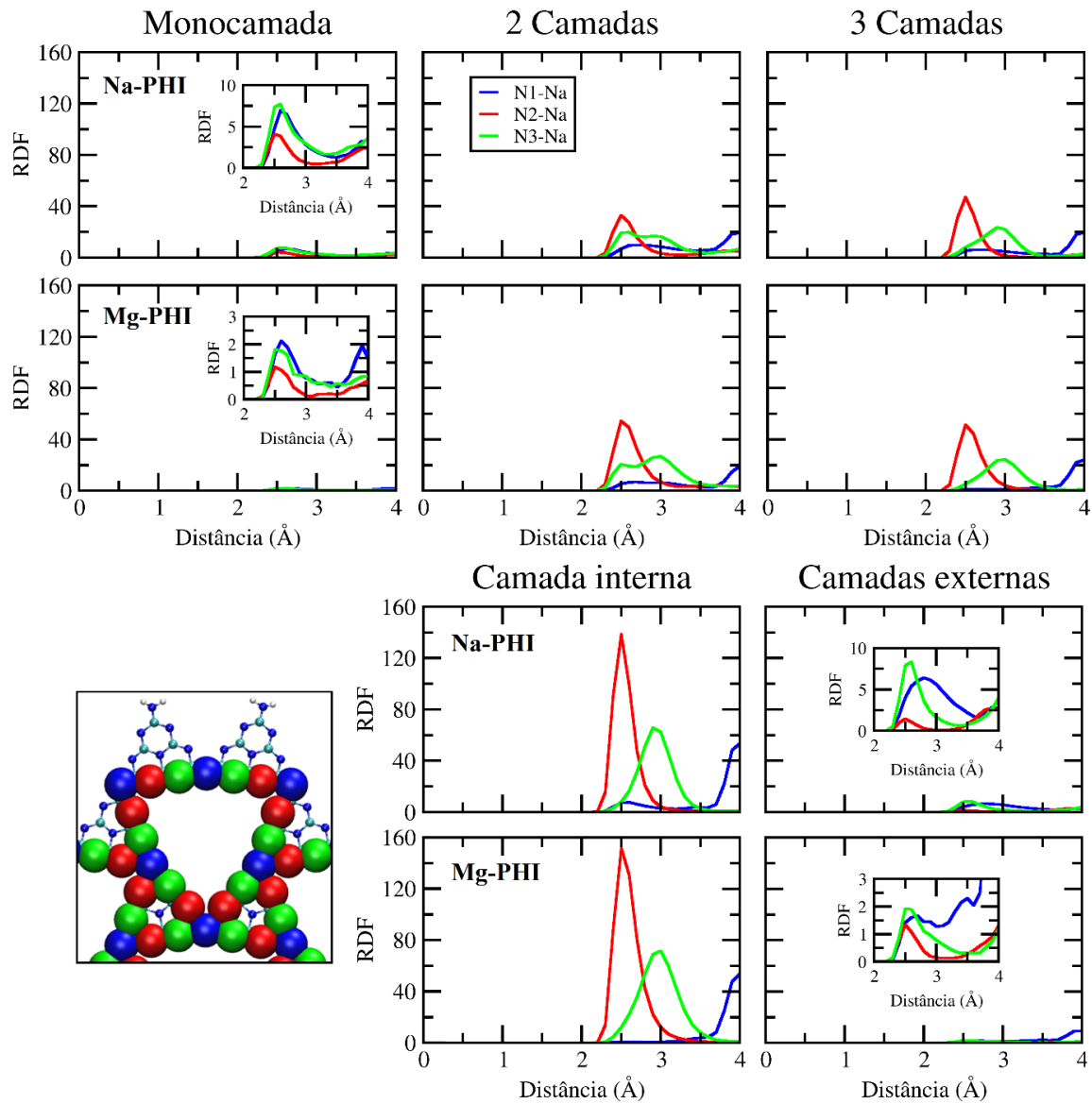


FIGURA 4.3 – Distribuição radial de pares para as correlações entre cada nitrogênio dos poros e o Na^+ , no Na-PHI e Mg-PHI com uma, duas e três camadas. As cores das curvas correspondem às cores dos átomos na estrutura da parte inferior esquerda. A escala dos gráficos foi fixada levando em conta as correlações mais intensas observadas entre todos os sistemas para permitir uma comparação visual direta entre todos os casos considerados. Para os sistemas com 3 camadas, foram separadas as correlações com a camada interna (parte inferior central) das correlações com as camadas externas (parte inferior direita).

E isso se confirma ao se analisar os números de coordenação (Tabela 4.1) para estes sistemas, os quais apresentam valores inferiores a 0,1 para as monocamadas.

E além disso, os números de coordenação (Tabela 4.1) bem como a intensidade dos picos (FIGURA 4.3) começam a aumentar à medida que o número de camadas aumenta, o que indica que há um efeito de confinamento de Na^+ nos poros do PHI com o aumento do número de camadas. Visualmente, se observa esse efeito na FIGURA 4.4, onde se torna evidente uma quantidade maior de Na^+ entre as camadas conforme a quantidade de camadas aumenta.

Tabela 4.1 – Números de coordenação para o cátion Na^+ ao redor dos nitrogênios N1, N2 e N3 de cada sistema até a primeira camada de coordenação (valores calculados usando a posição do mínimo após o primeiro pico).

Sistema	Na-PHI			Mg-PHI		
	N1-Na	N2-Na	N3-Na	N1-Na	N2-Na	N3-Na
Monocamada	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
2 Camadas	0,2	0,2	0,3	< 0,1	0,1	0,2
3 Camadas	0,2	0,3	0,4	< 0,1	0,2	0,2
3 Camadas (Camada Interna)	0,1	1,0	1,0	< 0,1	0,5	0,5
3 Camadas (Camadas Externas)	0,2	< 0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

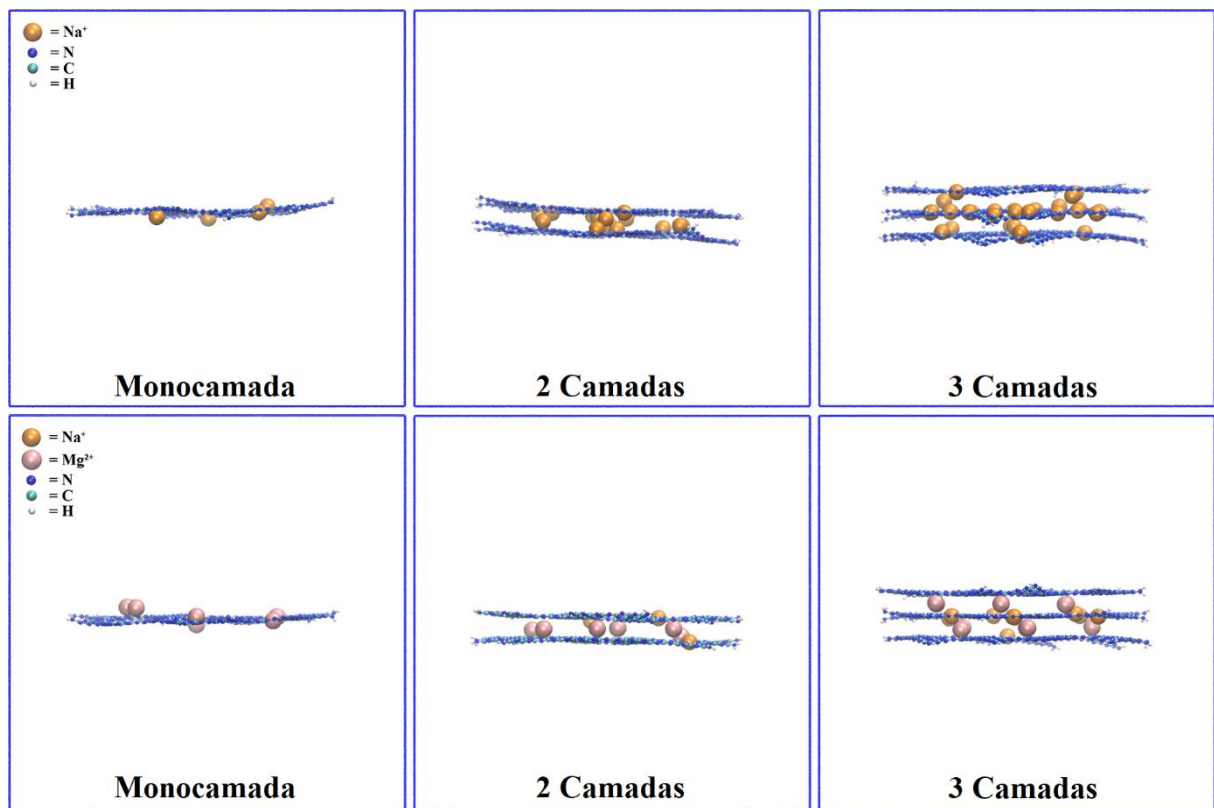


FIGURA 4.4 – Representação da visualização lateral do último passo da trajetória para o Na-PHI (parte superior) e Mg-PHI (parte inferior) com uma, duas e três

camadas, em solução aquosa. As moléculas de água bem como os cátions que não estavam dentro dos poros foram suprimidos para melhorar a visualização.

O baixo valor dos números de coordenação em todos os sistemas é atribuído ao volume excluído ao redor de cada nitrogênio, o qual se deve ao fato de que estes nitrogênios fazem parte de um anel, e a própria presença de unidades de heptazina vizinhas, bem como a existência de uma camada extra, também são fatores que impedem que os cátions Na^+ interajam com estes nitrogênios por qualquer direção do espaço, como mostra a FIGURA 4.5. Além disso, também há uma competição entre cátions e moléculas de água na mesma região do poro, como será discutido posteriormente, o que também afeta o número de coordenação.

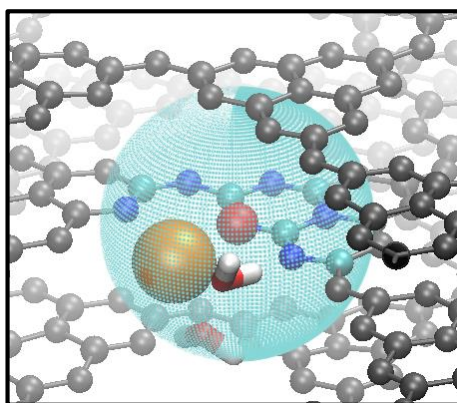


FIGURA 4.5 – Representação do volume excluído ao redor de um nitrogênio N_2 . A esfera azul pontilhada representa o volume a uma distância de 3.6 \AA do nitrogênio N_2 ao centro (esfera vermelha). Todos os átomos que estão dentro desta distância estão coloridos, sendo que as esferas azul, verde e laranja representam os átomos de C, N e Na^+ , e as moléculas na representação de bastão correspondem às moléculas de água.

É interessante notar também que nos sistemas com 3 camadas, os números de coordenação são inferiores a 0,5 tanto no Na-PHI quanto no Mg-PHI. Contudo, quando se separa as interações com a camada interna das interações com as camadas externas, percebe-se que os números de coordenação para a camada

interna superam os números de coordenação totais para os sistemas com 3 camadas, enquanto que para as camadas externas, estas correlações possuem números de coordenação inferiores a 0,1, o que indica que o Na^+ interage preferencialmente com as camadas internas, logo, os Na^+ confinados nos poros permanecem a uma altura próxima da camada interna, como pode ser observado na FIGURA 4.6.

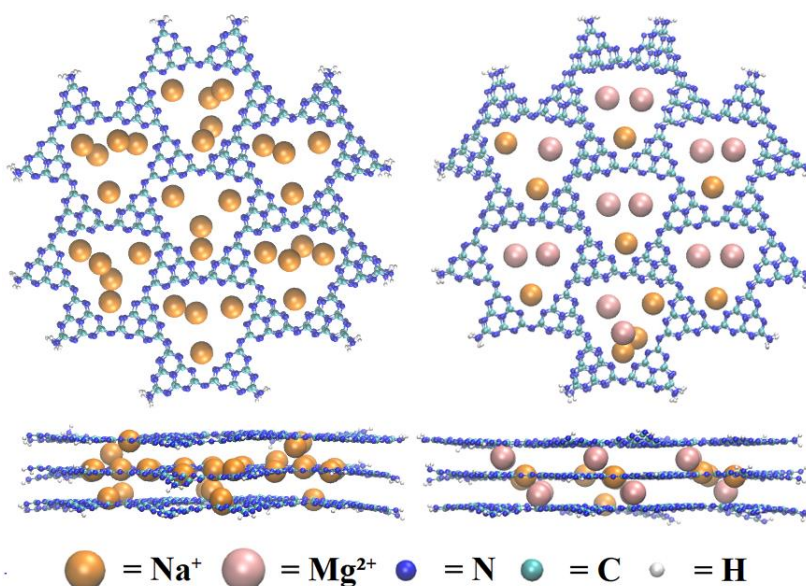


FIGURA 4.6 – Representação do último passo da trajetória para as DM com as estruturas de Na-PHI e Mg-PHI com 3 camadas, suprimindo as moléculas de água e os íons que estavam fora dos poros.

E isso também se reflete na altura dos picos, fazendo com que as RDFs para as camadas externas possuam picos muito pouco intensos nesta região quando comparado com a RDF para a camada interna. No Na-PHI, os números de coordenação são próximos da unidade para a camada interna, enquanto que no Mg-PHI, os números de coordenação da camada interna ficam em torno de 0,5, o que indica que ao longo da trajetória do Na-PHI, há pelo menos 1 Na^+ próximos a estes sítios, enquanto que no Mg-PHI, devido à presença do cátion Mg^{2+} , pode-se dizer que em metade desses sítios haverá pelo menos 1 Na^+ .

De qualquer forma, em todos os sistemas, as RDFs indicam que o Na^+ tende a ficar mais próximo do nitrogênio do tipo N2, em cerca de 2,5 Å

(Tabela 4.2). No sistema com 3 camadas, o Na^+ tende a ficar mais distante do nitrogênio N3, o que não se verifica no sistema com 2 camadas. Isso ocorre devido à distribuição diferencial de Na^+ entre a camada interna e as camadas externas. Tal diferença se deve à presença de uma quantidade maior de cátions dentro dos poros e na altura da camada interna, o que torna o sítio N3 menos acessível, como mostra a FIGURA 4.7. Além disso, a inspeção visual da trajetória constatou que a quantidade de Na^+ próximos ao N3 é menor no sistema com 3 camadas, enquanto que a quantidade de Na^+ próximos do N2 é maior neste sistema, e a FIGURA 4.7 é um exemplo disso.

Tabela 4.2 – Posição dos máximos dos picos para as correlações N1-Na, N2-Na e N3-Na das RDFs da FIGURA 4.3.

Sistema	Na-PHI			Mg-PHI		
	N1-Na (Å)	N2-Na (Å)	N3-Na (Å)	N1-Na (Å)	N2-Na (Å)	N3-Na (Å)
Monocamada	2,6	2,5	2,5	2,6	2,5	2,5
2 Camadas	2,7	2,5	2,6	2,7	2,5	2,5
3 Camadas	2,6	2,5	2,9	2,7	2,5	3,0
3 Camadas (Camada Interna)	2,6	2,5	2,9	2,7	2,5	3,0
3 Camadas (Camadas Externas)	2,8	2,5	2,6	2,7	2,5	2,5

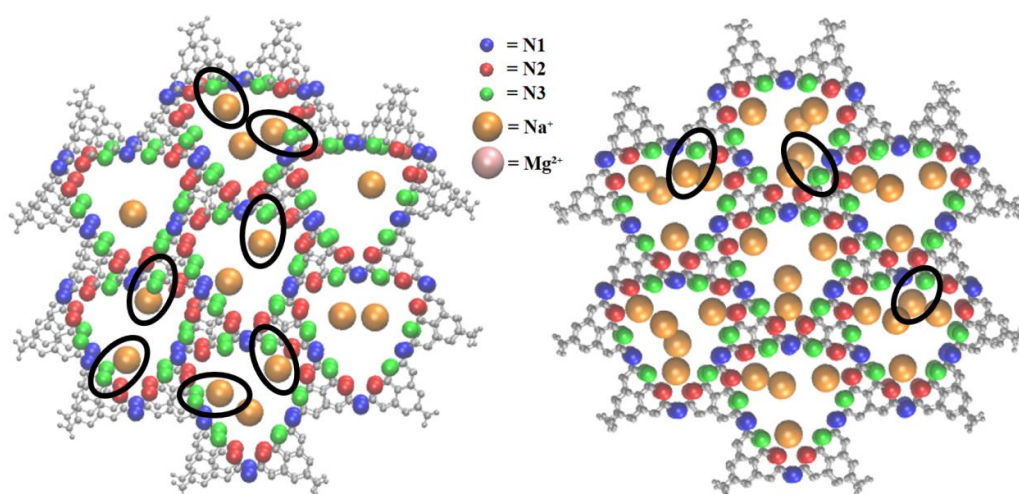


FIGURA 4.7 – Representação do último passo da trajetória para as DM com as estruturas de Na-PHI com 2 camadas (à esquerda) e 3 camadas (à direita), suprimindo as moléculas de água e os íons que estavam fora dos poros, e destacando as interações N3-Na.

A posição dos picos para o cátion Mg^{2+} segue um padrão diferente do Na^+ . A primeira diferença notória ocorre na monocamada, em que as intensidades dos picos são semelhantes aos dos demais sistemas (FIGURA 4.8), e os números de coordenação (Tabela 4.3) para cada nitrogênio são maiores que 0,1, diferente do que ocorre para o Na^+ nas monocamadas. Isso indica que o Mg^{2+} possui uma propensão maior de permanecer nos poros do PHI em comparação ao Na^+ , mesmo no sistema com apenas uma camada.

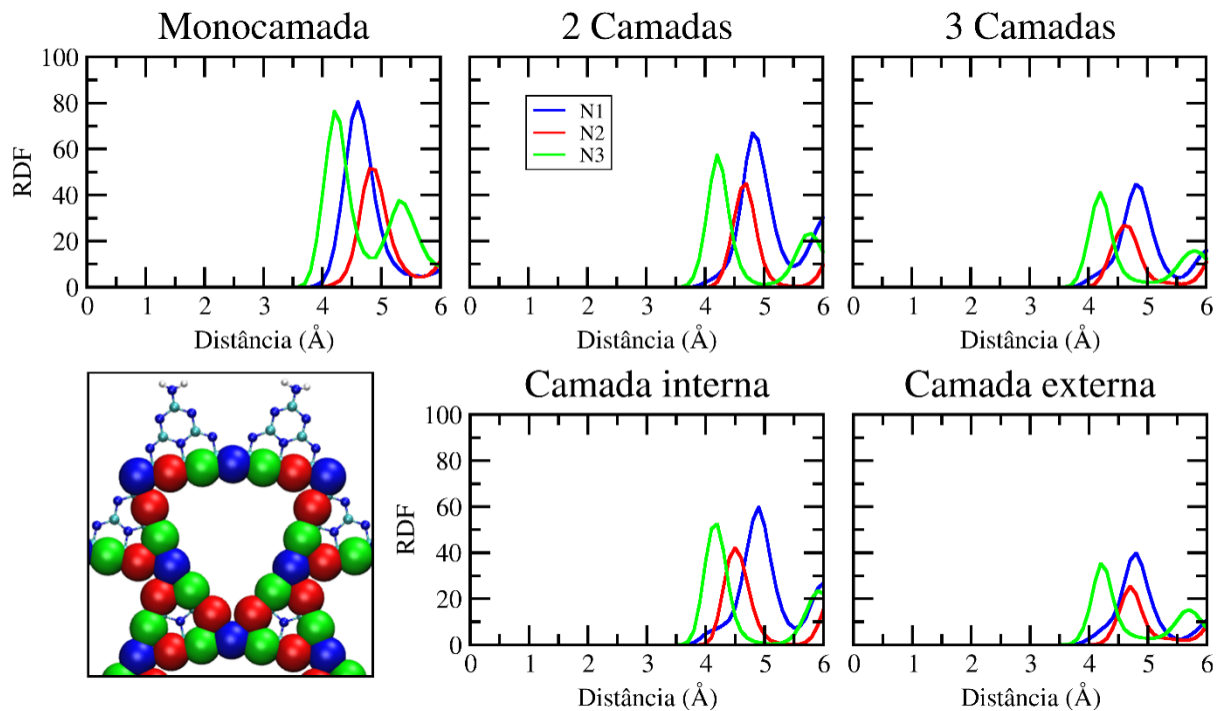


FIGURA 4.8 – Distribuição radial de pares para as correlações entre cada tipo de Nitrogênio dos poros do Mg-PHI e os cátions Mg^{2+} , para os sistemas com uma, duas e três camadas. As cores das curvas correspondem às cores dos átomos na estrutura da parte inferior esquerda. A escala dos gráficos foi fixada levando em conta as correlações mais intensas observadas entre todos os sistemas para permitir uma comparação visual direta entre todos os casos considerados.

O aumento no valor dos números de coordenação (Tabela 4.3) da monocamada para o sistema com 2 e 3 camadas indica que também ocorre um efeito de confinamento de Mg^{2+} nos poros de PHI, à medida que o número de camadas aumenta, assim como ocorre com o Na^+ . O nitrogênio N1 é o que possui

o maior número de coordenação em todos os sistemas. A razão para isso é que cada nitrogênio N1 funciona tanto como um vértice de um poro como o centro da aresta do poro adjacente, portanto, ele pode interagir com dois cátions de poros diferentes, o que aumenta o número de Mg^{2+} na sua esfera de coordenação.

Tabela 4.3 – Números de coordenação para o cátion Mg^{2+} ao redor dos nitrogênios N1, N2 e N3 de cada sistema até a primeira camada de coordenação (valores calculados usando a posição do mínimo após o primeiro pico).

Sistema	N1-Mg	N2-Mg	N3-Mg
Mg^{2+} (Monocamada)	0,4	0,3	0,3
Mg^{2+} (2 Camadas)	0,7	0,3	0,3
Mg^{2+} (3 Camadas)	0,7	0,4	0,4
Mg^{2+} (Camada interna)	0,9	0,5	0,5
Mg^{2+} (Camadas externas)	0,6	0,3	0,3

Quando se separa as interações da camada interna das interações das camadas externas, verifica-se que os números de coordenação para as camadas externas não são tão baixos quanto eles eram para as correlações com o Na^+ , e também são um pouco maiores que a metade dos números de coordenação para a camada interna. Isso indica que há uma competição entre os cátions Mg^{2+} e Na^+ pelos sítios de interação, e uma das razões para que haja pouco Na^+ nas camadas externas, é a presença de Mg^{2+} próxima a essas camadas. Como o número de coordenação total para o sistema com 3 camadas não corresponde à somatória entre os números de coordenação da camada interna e das camadas externas, então, isso significa que os Mg^{2+} confinados dentro dos poros não tendem a permanecer próximos à altura da camada interna, e sim entre uma camada e outra, como se verifica na FIGURA 4.6. Logo, as correlações com a camada interna recebem contribuições dos Mg^{2+} próximo às duas camadas externas, o que explica o seu valor ser quase o dobro das correlações com as camadas externas.

Além disso, ao contrário do Na^+ , este cátion tende a ficar mais próximo do nitrogênio do tipo N3, em todos os sistemas, a uma distância de aproximadamente 4,2 Å (Tabela 4.2). Como o Mg^{2+} fica mais próximo do N3, os

nitrogênios N1 e N2 interagem com esse mesmo Mg^{2+} a uma distância maior, o que desloca os picos N1 e N2 para a direita na FIGURA 4.8.

Tabela 4.4 – Posição dos máximos dos picos das RDFs da FIGURA 4.8.

Sistema	N1-Mg (Å)	N2-Mg (Å)	N3-Mg (Å)
Mg^{2+} (Monocamada)	4,6	4,8	4,2
Mg^{2+} (2 Camadas)	4,8	4,7	4,2
Mg^{2+} (3 Camadas)	4,8	4,6	4,2
Mg^{2+} (Camada interna)	4,9	4,5	4,2
Mg^{2+} (Camadas externas)	4,8	4,7	4,2

É interessante notar que somente na monocamada (FIGURA 4.8), o pico N1 está à esquerda do pico N2. Isso indica que como há uma quantidade menor de cátions no poro da monocamada, o Mg^{2+} fica mais deslocado em direção ao nitrogênio N1, enquanto que nos demais sistemas, o Mg^{2+} fica mais distante dos nitrogênio N1, devido às repulsões elétricas com os demais íons dentro dos poros, como mostra a FIGURA 4.9.

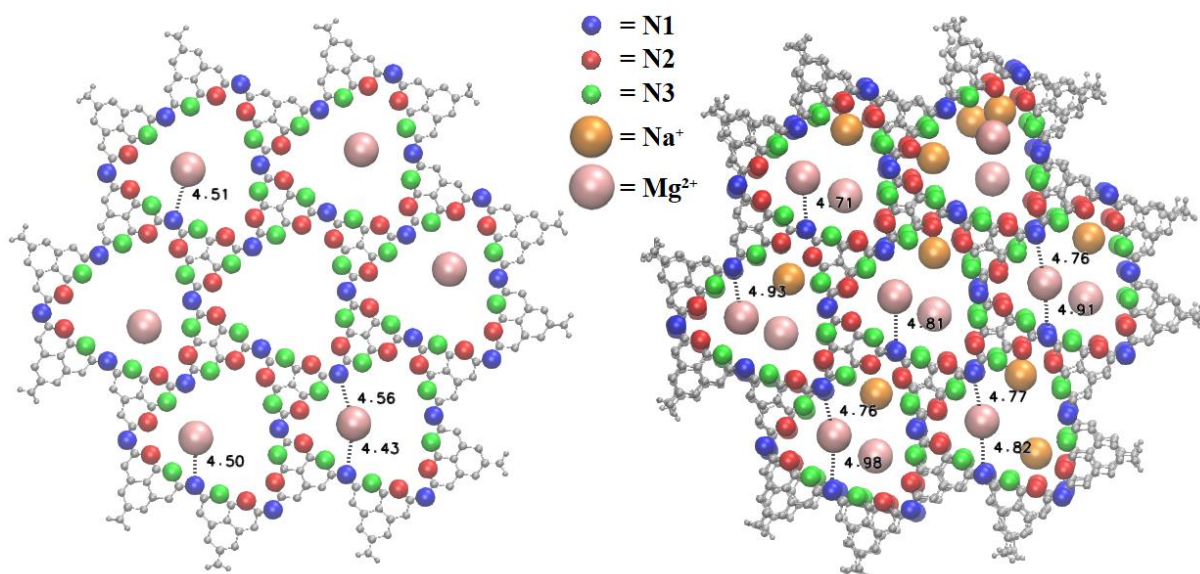


FIGURA 4.9 – Visualização do último passo da trajetória do Mg-PHI para a monocamada (à esquerda) e para o sistema com 3 camadas (à direita), mostrando algumas distâncias N1-Mg representativas em relação aos máximos dos picos.

Além disso, a posição dos máximos dos picos das RDFs com o Mg^{2+} (FIGURA 4.8) encontram-se em distâncias maiores que a posição dos máximos para o Na^+ (Tabela 4.2), e isto se deve ao Mg^{2+} permanecer mais fortemente

hidratado dentro do poro do que o Na^+ , como mostra a FIGURA 4.10. Outra diferença notória entre esses dois sistemas é que há uma quantidade diferente de cátions por poro em cada um deles, como mostra a FIGURA 4.10. Isto já era esperado, uma vez que cada folha de Mg-PHI foi construída com 9 cátions a menos que o modelo de Na-PHI. No entanto, essa diferença pode ajudar a explicar o motivo do Mg-PHI ser um fotocatalisador melhor que o Na-PHI para as reações de evolução de hidrogênio, uma vez que com um 1 cátion e meio a menos por poro, há um aumento de cerca de 2 moléculas de água por poro. E possuir uma quantidade maior de água dentro dos poros, aumenta a probabilidade da transferência do fotoelétrion do PHI para alguma molécula de água.

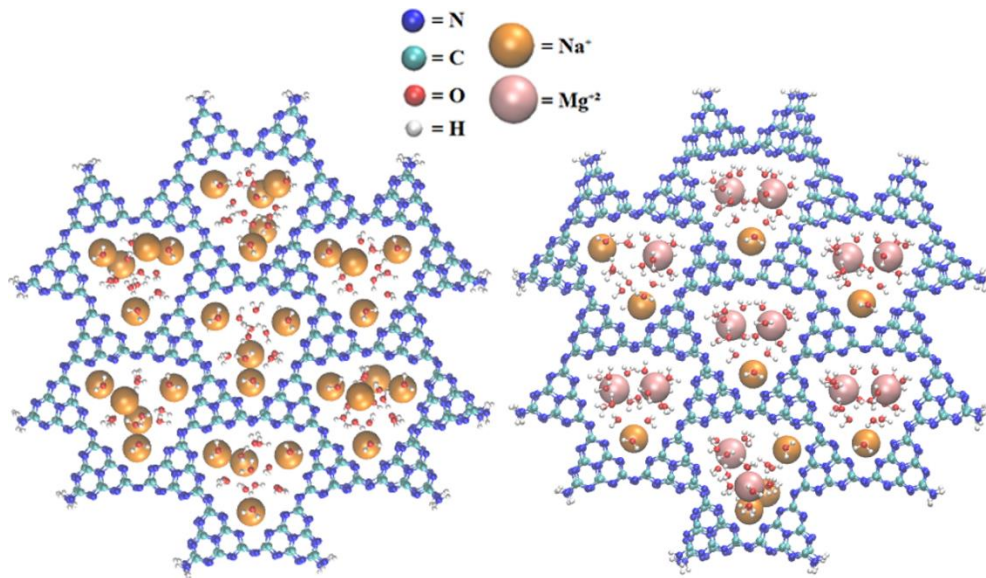


FIGURA 4.10 – Visualização do último passo da trajetória com 3 camadas de Na-PHI (à esquerda) e Mg-PHI (à direita), mostrando as águas e os cátions que permanecem dentro dos poros.

Para entender esse efeito em mais detalhes, é importante também avaliar o grau de hidratação de cada cátion em ambos os sistemas, para isso foram feitas as distribuições radiais de pares entre cada cátion e o oxigênio da água (OW), os quais estão representados na FIGURA 4.11. A princípio é possível observar que há uma diferença entre os picos para o Na^+ em cada sistema. O mesmo não ocorre para os picos com o Mg^{2+} , uma vez que eles estão sobrepostos

uns sobre os outros, sendo difícil diferenciá-los. Ao analisar os números de coordenação para cada interação (Tabela 4.6), nota-se que a quantidade de moléculas de água na primeira camada de hidratação do Mg^{2+} não se altera à medida que o número de camadas aumenta, enquanto que para o Na^+ , o aumento no número de camadas provoca a redução de uma molécula de água na primeira camada de hidratação.

Tabela 4.5 – Quantidades médias de cátions e moléculas de água por poro nos sistemas Na-PHI e Mg-PHI com 3 camadas.

Espécie química	Quantidade média
Cátions (Na-PHI)	$4,4 \pm 0,2$
Cátions (Mg-PHI)	$3,1 \pm 0,1$
H₂O (Na-PHI)	$16,4 \pm 0,5$
H₂O (Mg-PHI)	$18,4 \pm 0,5$

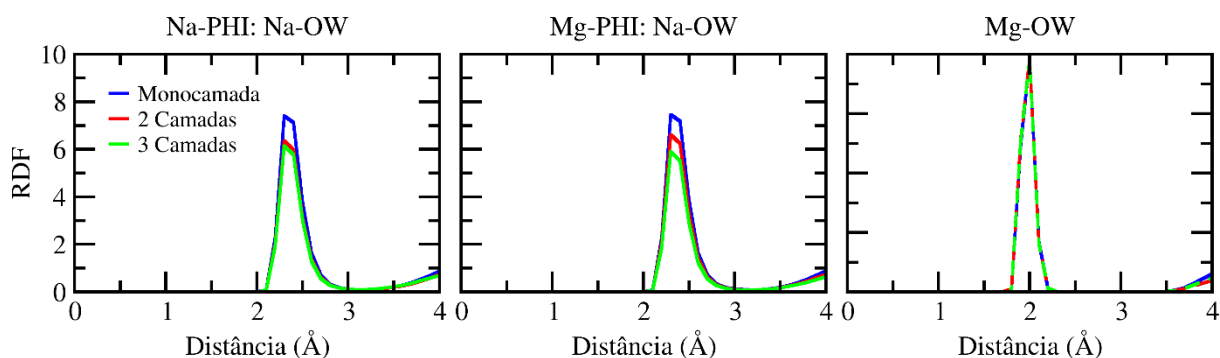


FIGURA 4.11 – Distribuição radial de pares para as correlações entre os cátions (Na^+ e Mg^{2+}) de cada sistema e os oxigênios (OW) das moléculas.

Tabela 4.6 – Números de coordenação para o oxigênio da água ao redor de cada cátion presente nos sistemas (Na^+ e Mg^{2+}).

Sistema	Na^+	Na^+	Mg^{2+}
	(Na-PHI)	(Mg-PHI)	(Mg-PHI)
Monocamada	5,8	5,8	6,0
2 Camadas	4,8	5,0	6,0
3 Camadas	4,6	4,4	5,9

Como a quantidade de moléculas de água ao redor dos cátions Mg^{2+} não diminui ao permanecerem confinados dentro dos poros, a interação do Mg^{2+} com os nitrogênios dos poros ocorre primeiramente com as moléculas de água da

sua esfera de coordenação. E para entender esse efeito em mais detalhes, é preciso analisar as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os nitrogênios de cada poro, os quais serão discutidos na subseção seguinte.

4.2 – Análise das ligações de hidrogênio nos poros das folhas de PHI

A análise das ligações de hidrogênio entre a água e cada nitrogênio dos poros do PHI também foi realizada através da distribuição radial de pares de cada nitrogênio do poro em relação aos hidrogênios da água (FIGURA 4.12).

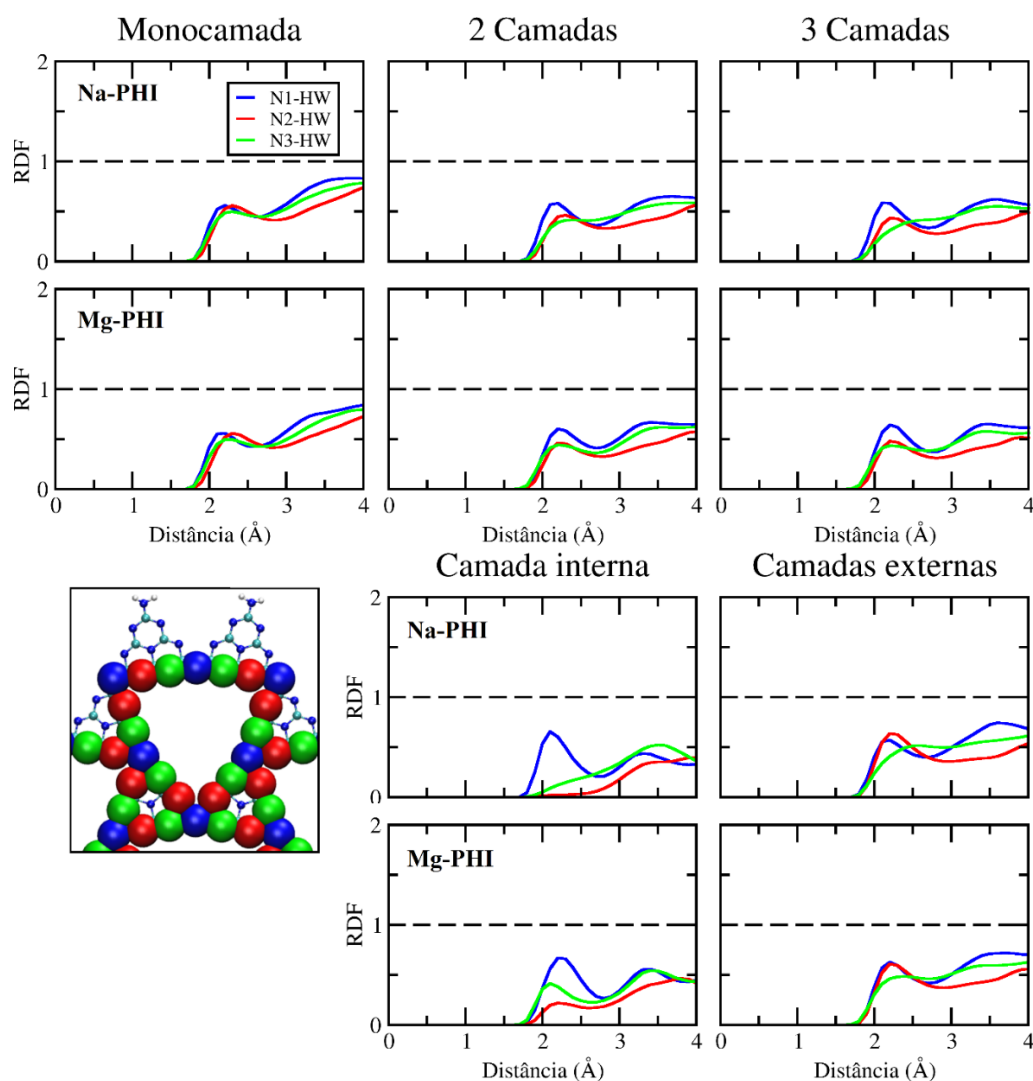


FIGURA 4.12 – Distribuição radial de pares para as correlações entre cada nitrogênio dos poros de PHI e os hidrogênios (HW) da água. As cores das curvas correspondem às cores dos átomos na estrutura da parte inferior esquerda.

Os picos na região de 2 a 3 Å são característicos de ligações de hidrogênio, entretanto a intensidade desses picos em todos os sistemas não é tão alta, o que indica que a probabilidade delas serem formadas é menor que a probabilidade de formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água, como mostra a FIGURA 4.13. Isso ocorre em razão do impedimento estérico das unidades de heptazina e da presença de camadas extras, que não permitem que as moléculas de água se aproximem destes nitrogênios por qualquer direção.

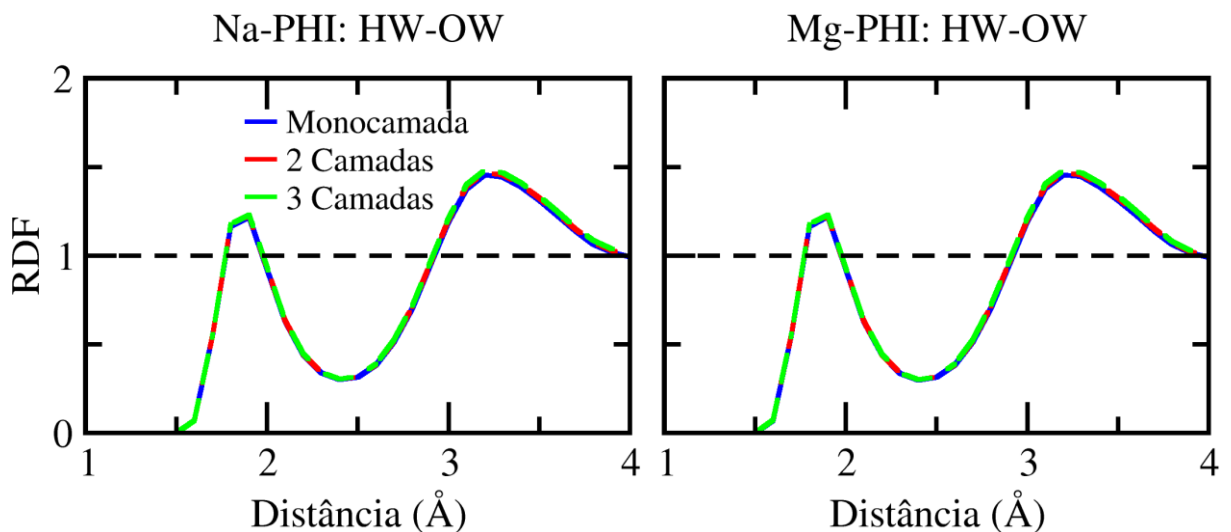


FIGURA 4.13 – Distribuição radial de pares para as correlações entre os hidrogênios (HW) e os oxigênios (OW) das moléculas de água em todos os sistemas.

Tomando por base a monocamada de Na-PHI, uma vez que este é o sistema onde se espera haver a menor quantidade de cátions nos poros, como discutido na subseção anterior, o nitrogênio que possui o maior número de coordenação neste sistema é o N2, seguido do N3 e por último o N1. Tal sequência se mantém na monocamada de Mg-PHI. Nos sistemas com 2 camadas de Na-PHI e Mg-PHI, foi verificado na subseção anterior que o Na^+ apresenta picos com máximos em torno de 2,5 Å para os sítios N2 e N3, e embora os números de coordenação para estas correlações sejam menores que os das correlações com os hidrogênios da água, a presença um pouco maior de Na^+ em relação à

monocamada nesta região, é suficiente para que haja uma competição entre os cátions Na^+ e as moléculas de água por estes sítios de interação, o que faz com seus números de coordenação diminuam nos sistemas com duas camadas.

No Na-PHI com 3 camadas, o pico para o N2 na região de 2 a 3 Å se torna indefinido na camada interna do sistema com 3 camadas (FIGURA 4.12), e uma das razões para que isso tenha ocorrido se deve ao fato de que nessa região há uma grande presença de cátions Na^+ na altura da camada interna, como discutido na subseção anterior, reduzindo bastante a quantidade de moléculas de água que acessam esta região. E isso também afeta o pico N3, uma vez que o nitrogênio N2 encontra-se próximo a ele. Como não há picos definidos na região entre 2 a 3 Å para estes sítios, não foi possível traçar um final para o pico correspondente à primeira camada de coordenação, então os números de coordenação para estes sítios foram calculados assumindo o valor para o final dos picos da monocamada (2,8 Å), os quais valem 0,2 e 0,7 para o N2 e N3, respectivamente (Tabela 4.7). Este valores indicam que há uma presença maior de moléculas de água próximas ao N3, e uma das razões para isso é a interação preferencial do Na^+ com o N2 nas camadas internas, e não com o N3.

Tabela 4.7 – Números de coordenação para os hidrogênios da água ao redor dos nitrogênios N1, N2 e N3, até a primeira camada de coordenação (valores calculados usando a posição do mínimo após o primeiro pico).

Sistema	Na-PHI			Mg-PHI		
	N1-HW	N2-HW	N3-HW	N1-HW	N2-HW	N3-HW
Monocamada	1,4	2,2	1,6	1,4	1,9	1,6
2 Camadas	1,6	1,5	1,0	1,7	1,5	1,4
3 Camadas	1,6	1,4	1,2	2,0	1,5	1,4
3 Camadas (Camada Interna)	1,6	0,2	0,7	1,9	0,5	1,0
3 Camadas (Camadas externas)	1,6	2,5	2,2	1,7	2,2	1,6

Embora o Mg-PHI também possua cátions Na^+ , que também interagem preferencialmente nesta região do poro na camada interna, a presença de cátions Mg^{2+} localizados entre uma camada e outra e não na altura da camada interna, e que interagem com o N2 a uma distância maior em razão de estarem

mais fortemente hidratados que o Na^+ , faz com que haja uma maior presença de moléculas de água nesta região, fazendo com que os picos N2 e N3 não se tornem indefinidos na RDF da camada interna (FIGURA 4.12), e isso se reflete também nos números de coordenação, os quais valem 0,5 e 1,0 para o N2 e N3 da camada interna (Tabela 4.7), respectivamente.

Nas camadas externas do Na-PHI com 3 camadas, devido à baixa presença de cátions nessa região, a formação de ligações de hidrogênios é favorecida, no entanto a presença de cátions Na^+ na altura da camada interna, favorece a formação de ligações de hidrogênios entre as moléculas de água da esfera de hidratação do Na^+ e os nitrogênios das folhas externas, principalmente no sítio N2, uma vez que este é o sítio em que o Na^+ preferencialmente interage na camada interna, e também é o sítio que se encontra abaixo do N2 das camadas externas. Este efeito pode ser visualizado na FIGURA 4.14, e é em razão dele que há um aumento nos números de coordenação para o N2 nas camadas externas tanto do Na-PHI quanto do Mg-PHI. Basicamente, os cátions na camada interna forçam as moléculas de água em suas esferas de hidratação a interagirem melhor com os nitrogênios das folhas externas.

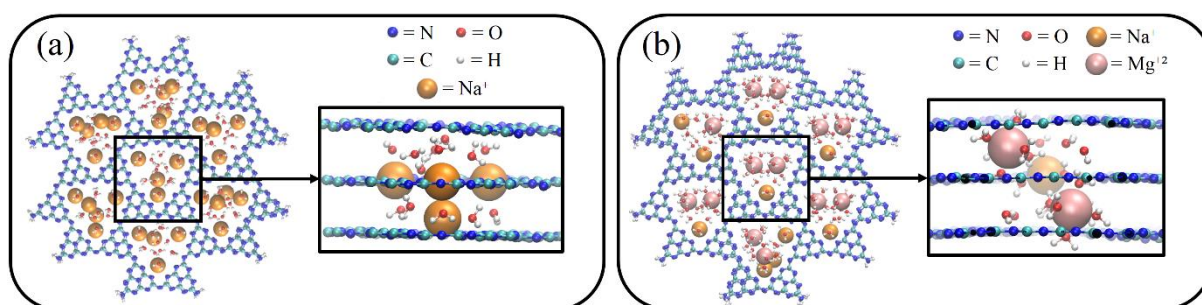


FIGURA 4.14 – Visualização do último passo da trajetória dos sistemas com 3 camadas para o (a) Na-PHI e (b) Mg-PHI, dando destaque para as moléculas de água ao redor de cada cátion no poro central.

O nitrogênio N1 é o único em que os picos continuam bem definidos em todos os sistemas e o número de coordenação não diminui à medida que o número de camadas aumenta. Isso se deve ao nitrogênio N1 ser uma região em

que o Na^+ não possui a tendência de interagir preferencialmente. Por outro lado, os números de coordenação com o N1 aumentam no Mg-PHI, à medida que o número de camadas aumenta. Uma das razões para essa diferença, pode ser explicada ao observar a FIGURA 4.15, onde é possível perceber que a posição em que o Mg^{2+} permanece dentro dos poros, favorece a interação de pelo menos uma de suas moléculas de água com os nitrogênios N1 dos centros das arestas, o mesmo também ocorre com o N2 e N3, porém, a presença de Na^+ nestes sítios em outras regiões do poro, fazem com que na média, a quantidade de moléculas de água nas esferas de coordenação destes nitrogênios diminuam.

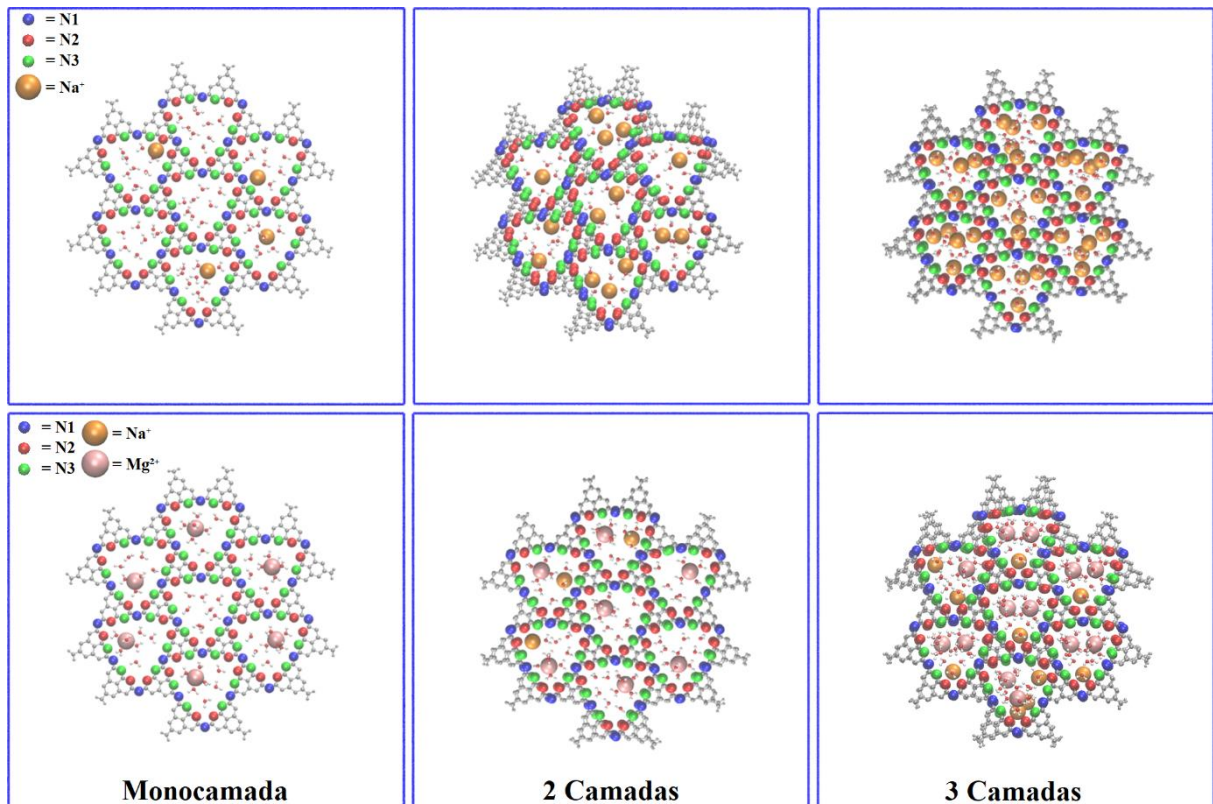


FIGURA 4.15 – Visualização do último passo da trajetória para cada sistema, mostrando as moléculas de água confinadas dentro de cada poro, e destacando os nitrogênios N1, N2 e N3.

De qualquer forma, tanto o Na-PHI quanto o Mg-PHI são sistemas complexos em que a interação simultânea de todos os íons e moléculas evoluiu

para uma distribuição heterogênea dessas espécies dentro dos poros, não existindo uma relação simples de causa e efeito para todas essas diferenças.

4.1 – Estudo da orientação relativa entre duas folhas de PHI

De acordo com os dados experimentais fornecidos por nossos colaboradores, após à síntese deste material, as folhas de PHI não permanecem completamente paralelas entre si, mas adotam naturalmente uma certa rotação. Para investigar este efeito em maiores detalhes, foram realizadas simulações de dinâmica molecular no vácuo entre 2 folhas de PHI, usando os modelos de PHI simétricos descritos na subseção 3.5.

4.1.1 – Análise energética dos dímeros

Ao final de todas as 7 dinâmicas moleculares no vácuo, foi observado que as simulações convergiram estruturalmente para 3 sistemas (FIGURA 4.16), pois os sistemas com rotações iniciais de 40°, 50° e 60° entre as camadas ficaram com rotação final de 60° (sistema antiparalelo), os sistemas com 10°, 20° e 30° permaneceram com rotação final de 18,5° entre cada folha, enquanto o sistema com 0° inicialmente ficou com uma rotação final de 11,4°. E isso se reflete na energia total de cada sistema, como mostra a FIGURA 4.16, onde é evidente a formação de 3 patamares,

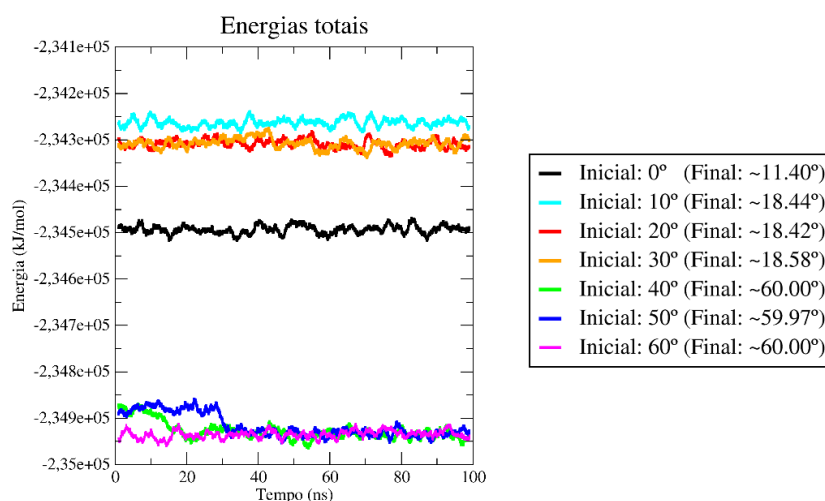


FIGURA 4.16 – Médias móveis com 20 pontos para a energia total de cada rotação inicial.

Embora no primeiro patamar haja uma pequena diferença energética entre o sistema com 10° inicial e os sistemas com 20° e 30° iniciais, contudo, em razão da diferença energética ser mínima e a rotação final ser praticamente a mesma, preferimos não discuti-lo como um sistema a parte. A análise da energia total mostrou que a rotação em 60° é a mais estável (FIGURA 4.16). Entretanto, isso não quer dizer que as outras rotações não possam existir. Portanto, é mais provável que a estrutura verdadeira seja um misto entre a conformação antiparalela com as demais rotações. Em virtude disso, calculou-se a probabilidade de Boltzmann P_i de cada sistema, através da seguinte fórmula,

$$P_i = \frac{e^{-\frac{\Delta E_i}{48k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{\Delta E_i}{48k_B T}}} \quad (46)$$

Em que 48 é o número de unidades de heptazinas, T foi definido como a temperatura de síntese (873,15 K), ΔE_i foi definido como a diferença entre a energia média de cada estado e a energia média do estado mais estável, ou seja, o sistema antiparalelo foi definido como o zero. Como são 7 sistemas que convergiram para 3 estruturas, considerou-se que haviam apenas 3 estados, então a energia média de cada estado foi calculada fazendo a média aritmética da energia média de cada estrutura pertencente àquele estado, assim, para o estado antiparalelo foi feita a média da energia dos sistemas com 40°, 50° e 60° iniciais, e para o estado 18,5° foi feita a média da energia dos sistemas com 10°, 20° e 30° iniciais. As probabilidades calculadas para os 3 estados finais 11,4°, 18,5° e 60° foram: 11,0423%, 19,5398% e 69,4179%, respectivamente. Ao multiplicar estas probabilidades pelos ângulos finais, obtém-se a rotação média entre as folhas de 46,52°, a qual não fica muito distante da rotação média experimental que é em torno de 36°.

Ao se decompor a energia total em suas respectivas componentes (FIGURA 4.17) de energia potencial coulombiana (Coul-SR) e de Lennard- Jones (LJ) entre as folhas de PHI (PHI-PHI), entre as folhas de PHI e os cátions Na⁺

(PHI-Na), e para os cátions Na^+ entre si (Na-Na), nota-se que a componente que mais contribui para a diferença de energia entre estes sistemas é a componente de energia coulombiana PHI-Na, portanto, o sistema mais estável é aquele que maximiza a interação entre as folhas de PHI e os cátions Na^+ . E neste sentido, os sistemas antiparalelos são os que apresentam a melhor interação PHI-Na, enquanto que o sistema com rotação final de $11,4^\circ$, aquele com a pior interação PHI-Na.

A decomposição da energia também ajuda a entender o sistema inicialmente a 10° que permaneceu com uma rotação final em torno de $18,44^\circ$. Este é um sistema muito próximo em energia dos demais sistemas que ficaram com rotações finais próximas de $18,4$ também. E a principal diferença dele para estes sistemas, é a componente da energia potencial coulombiana PHI-Na, a qual mostra que há uma interação menor entre os Na^+ dos poros e as folhas de PHI, o que indica que embora o ângulo de rotação seja o mesmo, a organização dos cátions nos poros deste sistema é diferente, o que leva a essa diferença nessa componente.

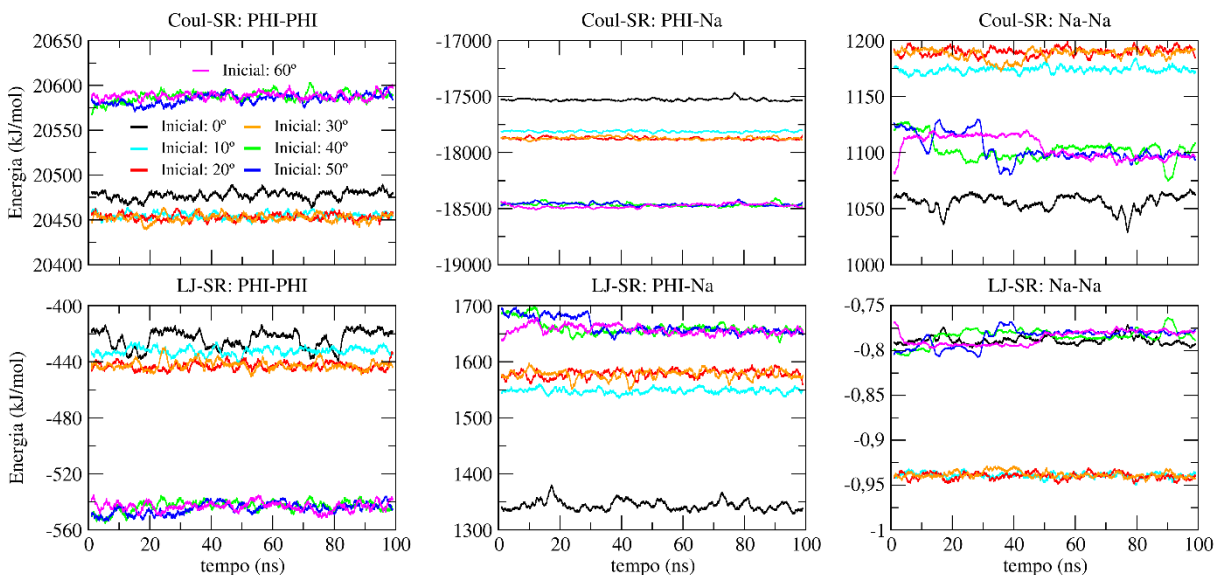


FIGURA 4.17 – Médias móveis com 20 pontos para as componentes de energia coulombiana e de Lennard-Jones das interações: PHI-PHI, PHI-Na e Na-Na.

Como a energia coulombiana PHI-Na é a que a mais contribui para a diferença de energia entre estes sistemas, é interessante decompô-la nas componentes para a interação entre cada nitrogênio do poro e o cátion Na^+ , as quais encontram-se representadas na FIGURA 4.18. Nela, nota-se que as componentes que mais contribuem para a diferença de energia entre os sistemas antiparalelos e os demais sistemas é a componente coulombiana N1-Na e N2-Na. Isso significa que no sistema antiparalelo há uma maior interação entre o Na^+ e o nitrogênio N1. E esta é a interação responsável pela maior estabilidade deste sistema.

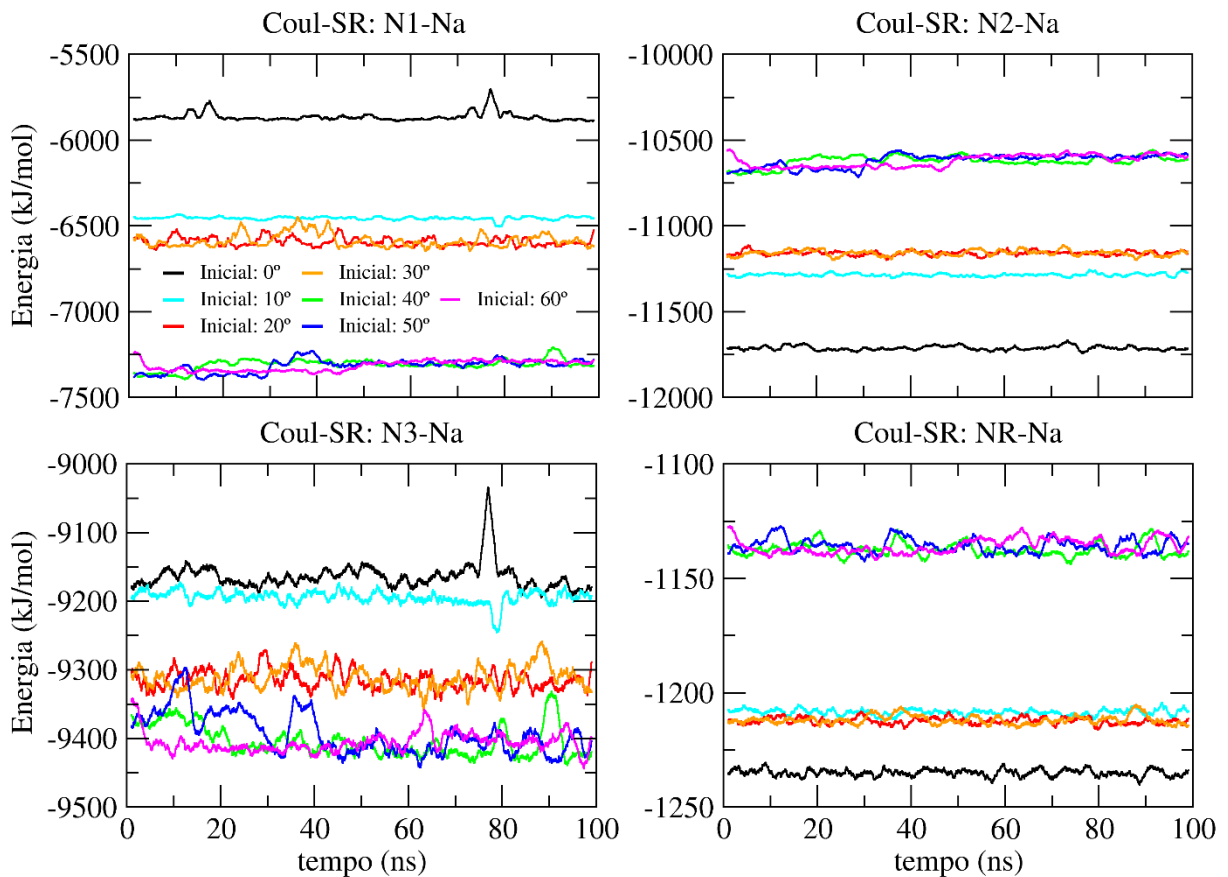


FIGURA 4.18 – Médias móveis com 20 pontos para as componentes de energia coulombiana das interações: N1-Na, N2-Na, N3-Na e NR-Na.

No sistema inicialmente a 10° , a componente que mais contribui para a diferença de energia entre ele e os sistemas inicialmente a 20° e 30° , é a energia coulombiana N3-Na, o que indica que há uma quantidade menor de Na^+

interagindo com os nitrogênios N3, neste sistema. Assim, embora o ângulo final entre esses sistemas seja praticamente o mesmo, a principal diferença entre eles está na organização dos íons, em que os cátions Na^+ permaneceram em regiões um pouco diferentes no sistema com 10° inicial comparado aos com 20° e 30° inicialmente (FIGURA 4.19).

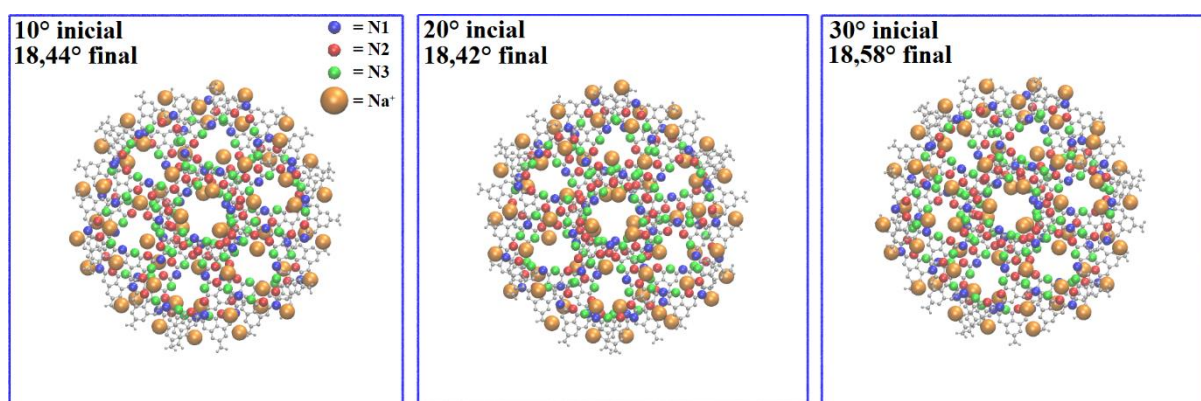


FIGURA 4.19 – Último passo da trajetória para os sistemas com rotações iniciais de 10° , 20° e 30° , destacando os nitrogênios N1, N2 e N3 em cada poro.

4.1.2 – Estudo da distribuição dos íons nas folhas

Após a síntese do Na-PHI, os nossos colaboradores experimentais realizaram a medida do espalhamento de elétrons no material, e obtiveram as curvas de distribuição radial de pares total para o Na-PHI, a qual pode ser comparada com a distribuição radial de pares total calculada teoricamente. Esta última foi calculada a partir da média ponderada das distribuições radiais de pares totais para cada sistema, usando as probabilidades para cada estado termodinâmico (calculadas na subseção anterior), e obteve-se uma boa concordância com a curva experimental (FIGURA 4.20a).

A RDF para o Na^+ em relação a cada nitrogênio do poro de PHI, também foi obtida aplicando as probabilidades para cada estado a fim de obter a média ponderada das RDFs para cada correlação (N1-Na, N2-Na, N3-Na e NR-Na), a qual encontra-se ilustrada na (FIGURA 4.20b). Nela, nota-se que os cátions Na^+ ficam mais próximos do nitrogênio do tipo N2 a uma distância de $2,45 \text{ \AA}$.

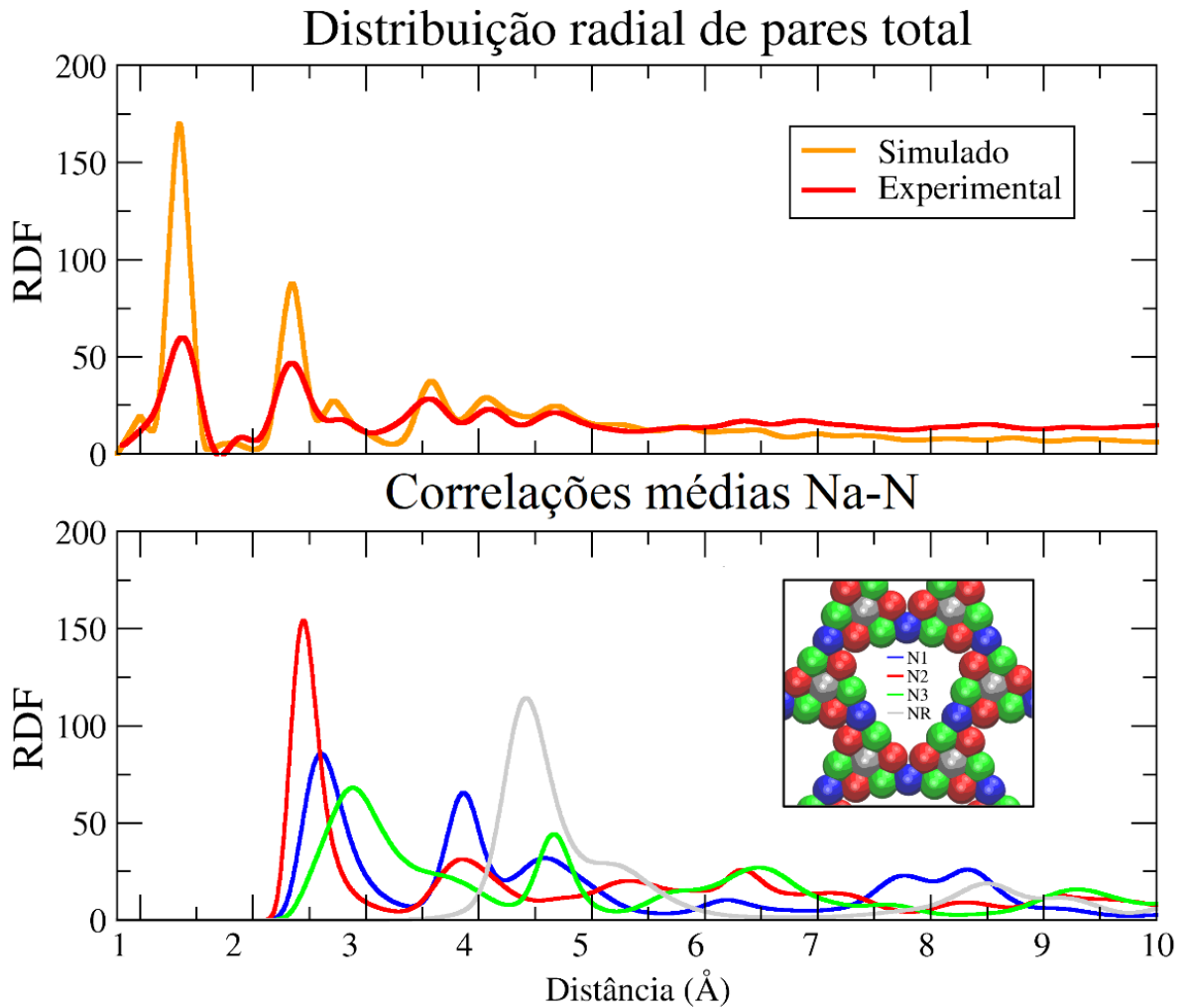


FIGURA 4.20 – (a) Distribuição radial de pares média para o Na-PHI em relação ao experimental, e (b) distribuição radial de pares parcial para as correlações entre o Na^+ e os nitrogênios N1, N2, N3 e NR. As curvas foram suavizadas usando a média móvel com 20 pontos.

Além disso, a RDF da FIGURA 4.20b também mostra que não há Na^+ nos interstícios entre as folhas de Na-PHI, pois que o primeiro pico para a correlação Na-NR tem o seu máximo em torno de 4,5 Å, sendo que o nitrogênio do poro mais distante do NR é o N1, o qual se encontra a uma distância em torno de 4,0 Å, como mostra a FIGURA 4.21, portanto, o Na^+ que está a uma distância de 4,5 Å do NR, é um Na^+ próximo ao N2 a uma distância em torno de 2,45 Å.

As curvas para as correlações N1-Na e N3-Na também apresentam picos próximos da curva Na-N2, porém os picos são de menor intensidade, e além

disso, o primeiro pico para a correlação Na-N3 encontra-se a uma distância maior que o primeiro pico para a correlação Na-N1, o que corrobora com a ideia de que o Na⁺, mesmo no vácuo, tende a permanecer o mais próximo possível dos vértices do anel de imida de heptazina.

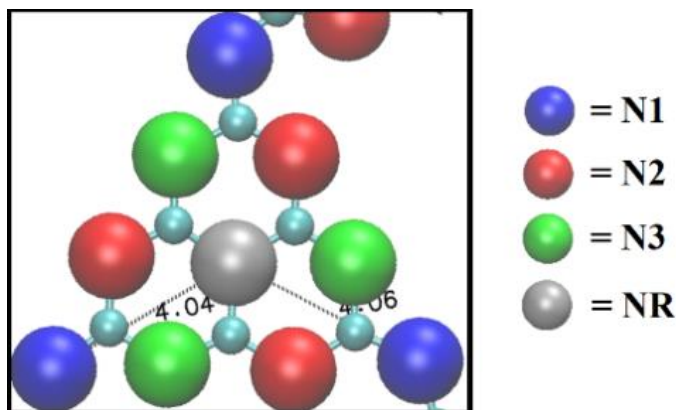


FIGURA 4.21 – Distância em *angstroms* (Å) entre o N1 e o NR em uma mesma folha de PHI.

Através das probabilidades calculadas na subseção 4.1.1 usando a equação 46, foram calculados os números de coordenação médios para o Na⁺ ao redor dos nitrogênios N1, N2, N3 e NR até a primeira camada de coordenação, os quais valem: 0,7, 0,8, 1,0 e 3,3, respectivamente. É evidente que os números de coordenação neste caso são maiores que os obtidos nas dinâmicas em solução aquosa, e isto se deve ao maior custo energético para que os cátions Na⁺ sejam separados das folhas de PHI no vácuo, ou seja, todos os cátions permanecem dentro dos poros do PHI, enquanto que em solução aquosa, apenas uma parte deles permanece dentro da estrutura. De qualquer maneira, a interação preferencial para o Na⁺ é com o nitrogênio N2, e todas as demais são correlações secundárias, que aparecem por proximidade com os sítios N2.

Embora tenha-se calculado as correlações médias usando as probabilidades de cada estado, também é interessante analisar essas correlações de forma separada para cada estado, as quais estão ilustradas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** a, b, c e d respectivamente para as correlações N1-Na, N2-Na, N3-Na e NR-Na. Essas três últimas correlações (N2-Na, N3-Na e NR-

Na) possuem um perfil muito similar nos 3 estados, o que indica que a posição preferencial onde o Na^+ tende a se organizar nas folhas, independe da forma como as folhas se organizam (rotação entre elas). Entretanto, para a correlação Na-N1 (**Erro! Fonte de referência não encontrada.a**), há um pico bastante intenso em torno de 2,6 Å no sistema antiparalelo, o que indica que há uma maior quantidade de íons Na^+ interagindo com os nitrogênios N1, o que corrobora com as componentes de energia N1-Na mais negativas para este sistema (FIGURA 4.18), garantindo maior estabilidade para o mesmo, como já discutido na subseção anterior.

A forma pela qual isso ocorre é que os cátions Na^+ que preferencialmente se encontram próximos dos nitrogênios N2 de cada poro, em razão da rotação entre as folhas, os nitrogênios N1 da folha imediatamente superior, ficam na mesma direção em que esses cátions se localizam, e portanto, há uma melhor interação entre o Na^+ e estes nitrogênios, como ilustrado na FIGURA 4.23, e esta é a origem da maior estabilidade deste sistema.

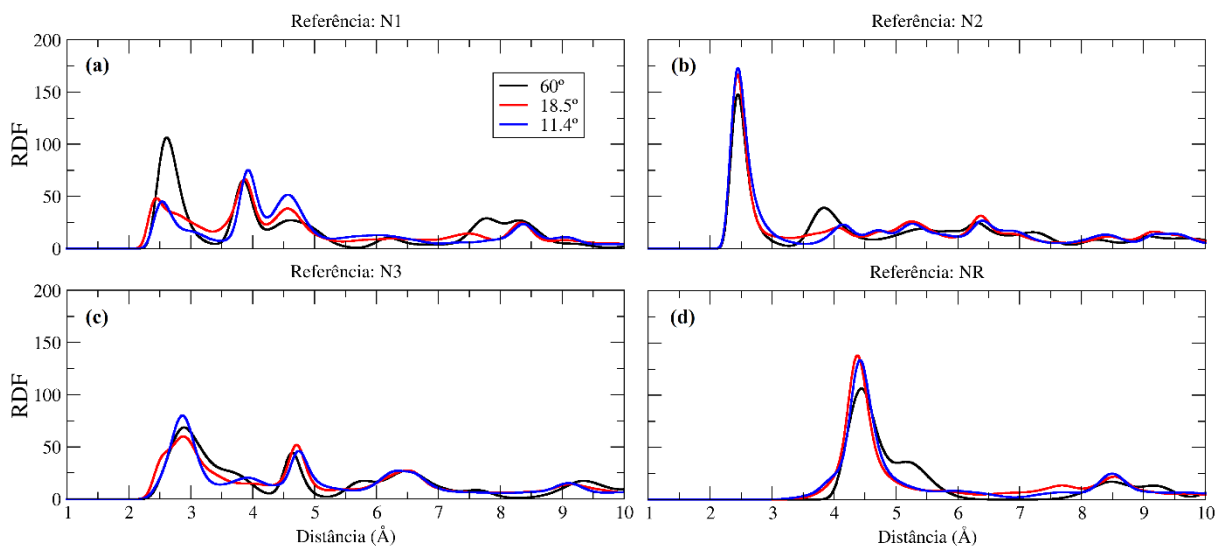


FIGURA 4.22 – Distribuição radial de pares parcial para as correlações (a) N1-Na, (b) N2-Na, (c) N3-Na e (d) NR-Na.

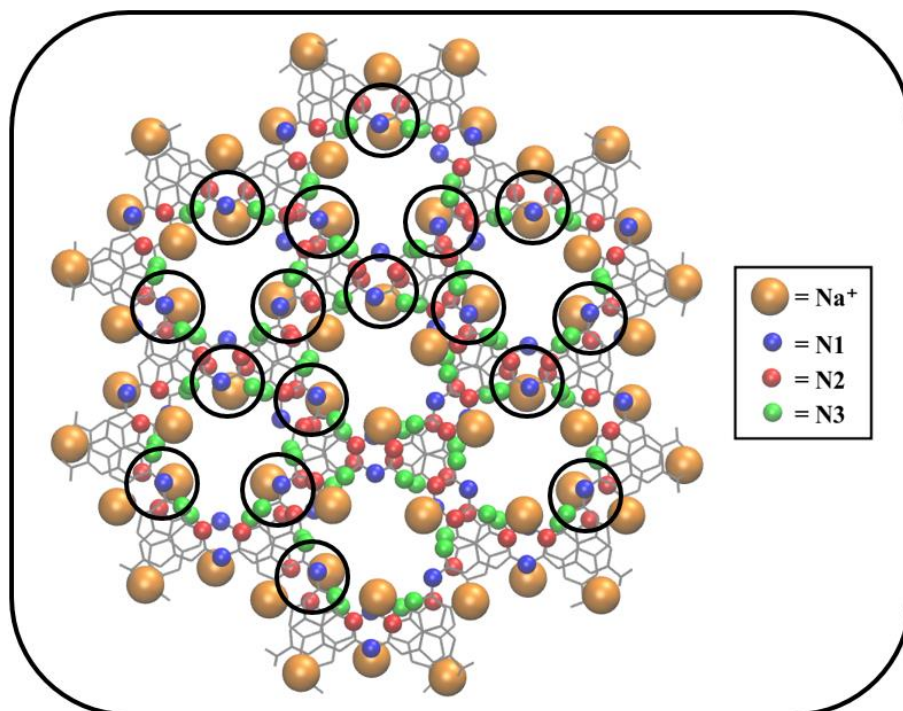


FIGURA 4.23 – Representação do último passo da trajetória do Na-PHI com rotação final de 60° , destacando os cátions Na^+ próximos dos nitrogênios N1.

4.2 – Análise de estados excitados da folha de PHI com 3 camadas em água

O espectro UV-Vis simulado no nível de teoria xTB/sTDA corresponde a todas as características relevantes do espectro experimental (FIGURA 4.24). O comprimento de onda que experimentalmente produziu o melhor rendimento quântico foi 420 nm. Portanto, apenas as transições com maior força de oscilador em torno de 420 nm foram analisadas (entre 419 a 421 nm). É importante ressaltar que o espectro simulado estava deslocado para o vermelho em *ca.* 35 nm em relação ao espectro experimental, portanto, a região analisada espectro simulado foi entre 454 a 456 nm.

Os orbitais naturais de transição (NTOs) foram calculados para as transições em torno do comprimento de onda de 420 nm, que foi usado para irradiar os sistemas M-PHI durante a reação de evolução de hidrogênio. Na

FIGURA 4.25, encontram-se representadas as isosuperfícies para o NTO médio da transição com maior força de oscilador nesta região abrangendo 99% (à esquerda) e 90% (à direita) de probabilidade de encontrar o buraco e a carga. Como esperado para grandes sistemas aromáticos, as isosuperfícies com 99% de probabilidade tanto para o buraco quanto para a carga encontram-se espalhadas por uma região muito grande das camadas de PHI.

Espectro de UV-VIS (Mg-PHI)

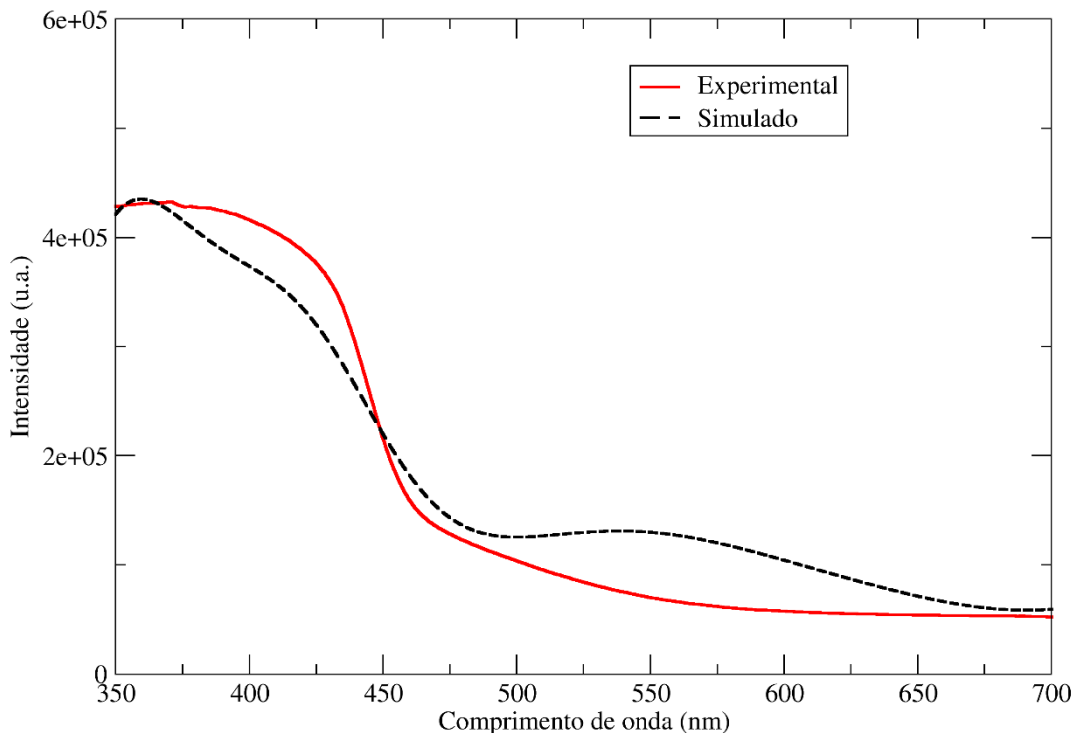


FIGURA 4.24 – Espectro UV-vis experimental e simulado. O espectro simulado corresponde a 15.086 estados excitados cujas forças do oscilador foram convoluídas usando um alargamento gaussiano com largura total na metade do máximo de 0,2 eV (o espectro simulado foi deslocado para o azul em 35 nm para melhorar a correspondência com a curva experimental).

Por outro lado, quando se analisam as isosuperfícies com 90% de probabilidade, tanto o buraco quanto a carga tornam-se mais localizados, sendo que o buraco permanece localizado principalmente nas camadas de PHI, sobretudo nas unidades de heptazina das laterais da folha e das que formam parte do poro central, enquanto que a carga possui uma contribuição significativa das

moléculas de água dentro do poro central, sobretudo das que estão na primeira camada de coordenação dos cátions Mg^{2+} . Portanto, uma vez que o buraco está mais localizado nas folhas de PHI enquanto que a partícula nas moléculas de água, isso indica um caráter de transferência de elétrons, visto que a densidade de buracos na região próxima das moléculas de água é insignificante.

Contudo há também um caráter de polarização, pois uma parte da densidade tanto do buraco quanto da carga estão localizadas nas bordas das folhas de PHI. Esta diferença no caráter do estado excitado é crucial para o mecanismo de fotocatalise, uma vez que o buraco e a carga próximos podem facilmente se recombinar, enquanto a transferência de carga por distâncias mais longas pode estabilizar o estado excitado por tempo suficiente para transferir o elétron para as moléculas que sofrem redução.

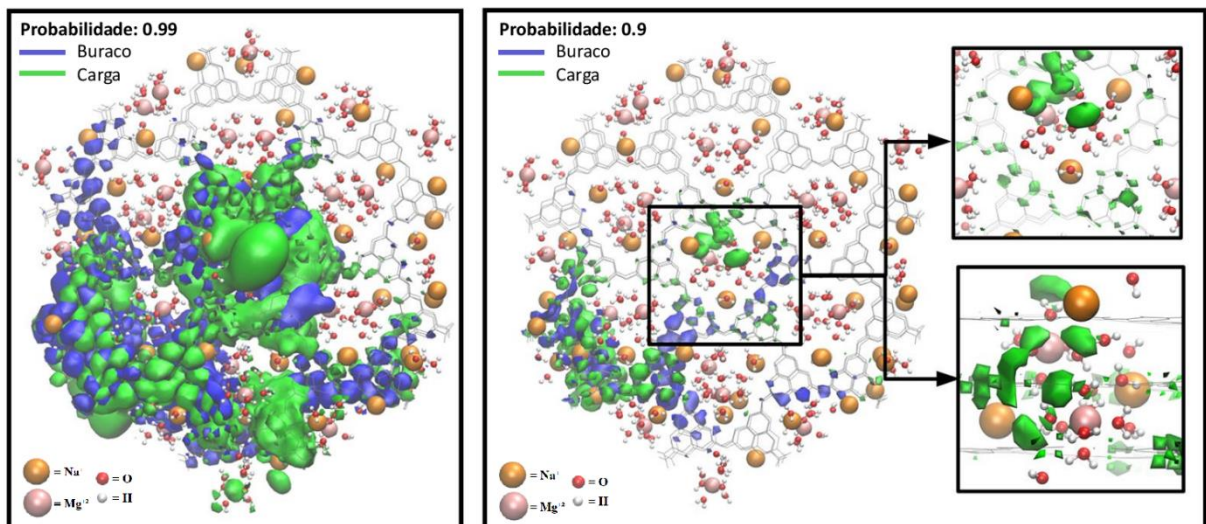


FIGURA 4.25 – Representação dos orbitais naturais de transição médios (NTOs) com probabilidade de 0,99 (à esquerda) e 0,90 (à direita) de encontrar o buraco (isosuperfície azul) e a carga (isosuperfície verde) para a transição com a maior força de oscilador (420,157 nm) mais próxima do comprimento de onda de irradiação experimental. As inserções no quadro à direita representam a visão detalhada da isosuperfície do NTO carga dentro do poro central do PHI, o painel superior representa a vista superior e o painel inferior representa a vista lateral.

No NTO para a transição com a segunda maior força de oscilador na região próxima a 420 nm (FIGURA 4.26) nota-se que assim como o anterior, as isosuperfícies com 99% de probabilidade de encontrar o buraco e a carga, as isosuperfícies estão bastante espalhadas por uma grande região nas folhas de PHI. E nas isosuperfícies com 90% de probabilidade, ao contrário do NTO anterior, tanto o buraco quanto a carga encontram-se bem localizados no poro central. Embora haja uma probabilidade de transferência de elétrons do PHI para as moléculas de água, uma vez que parte da densidade da carga possui contribuição das moléculas de água do poro central, como o buraco e a carga estão muito próximos, há uma alta probabilidade de recombinação. E além disso, como o volume destas isosuperfícies é maior que no NTO anterior (FIGURA 4.25), há menos densidade eletrônica neste NTO, o que não é interessante para a fotocatalise.

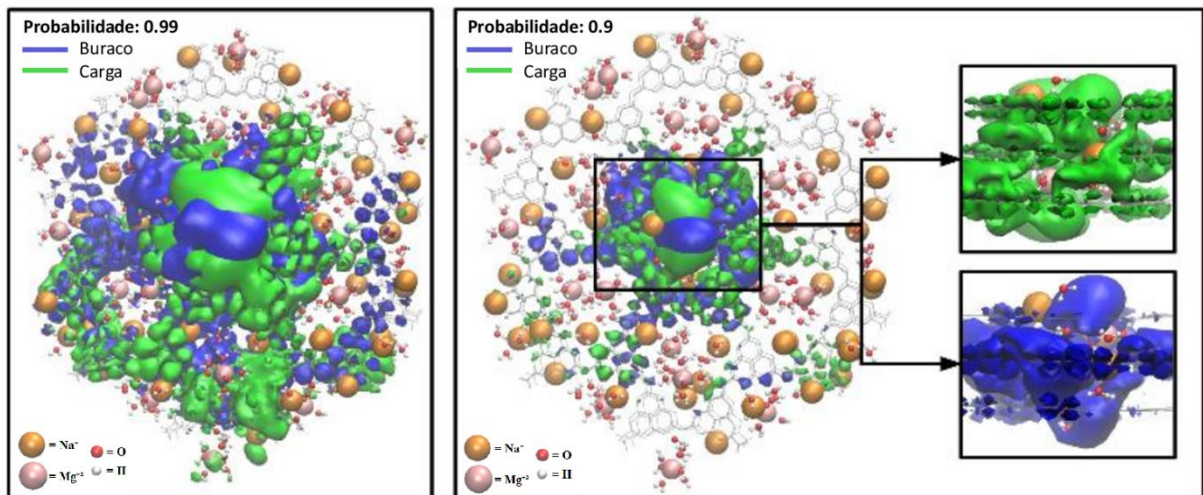


FIGURA 4.26 – Representação dos orbitais naturais de transição médios (NTOs) com probabilidade de 0,99 (à esquerda) e 0,90 (à direita) de encontrar o buraco (isosuperfície azul) e a carga (isosuperfície verde) para a transição com a segunda maior força de oscilador (420,073 nm) mais próxima do comprimento de onda de irradiação experimental. As inserções no quadro à direita representam a visão detalhada do NTO carga dentro do poro central do PHI, o painel superior

representa o NTO carga na vista lateral, enquanto que o painel inferior representa NTO buraco na vista lateral.

A FIGURA 4.27 mostra as mesmas isosuperfícies com 90% de encontrar o buraco e a carga, porém em uma representação diferente para as isosuperfícies, na qual é possível visualizar melhor as moléculas de água que estão envolvidas por cada isosuperfície, destacando a molécula de água (representação de van der Waals) com maior probabilidade de receber o fotoelétron (maior contribuição de seus orbitais para o NTO carga), a qual encontra-se localizada na primeira camada de hidratação de um cátion Mg^{2+} .

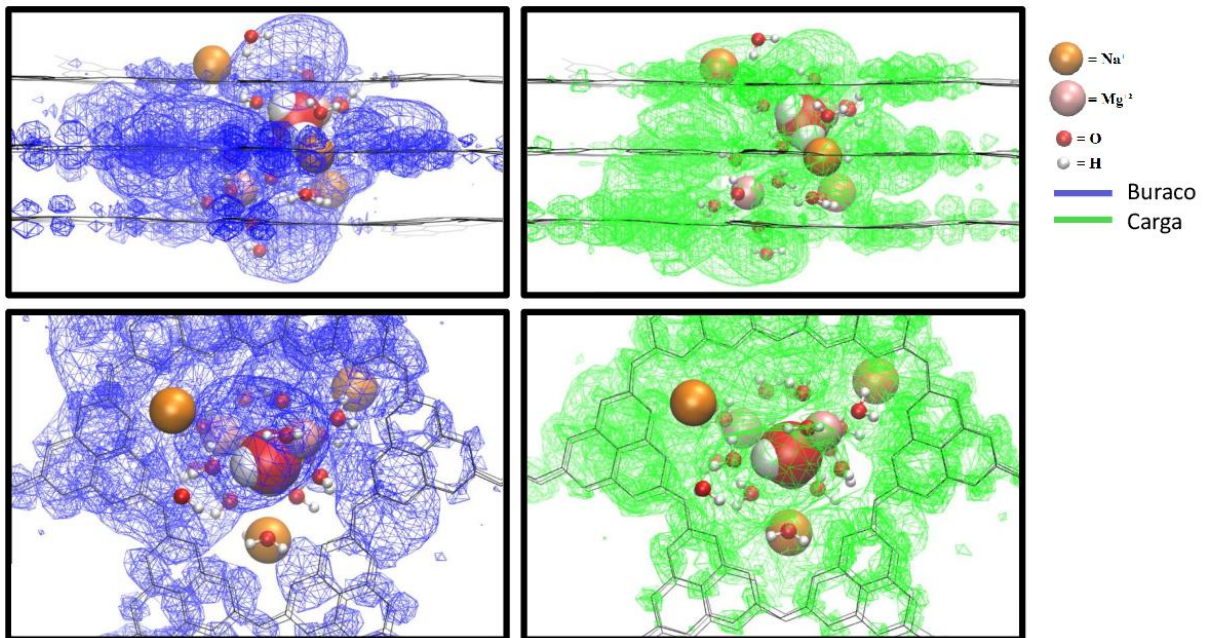


FIGURA 4.27 – Representação dos orbitais de transição natural médios (NTOs) com probabilidade de 0,90 de encontrar o buraco (isosuperfície azul) e a carga (isosuperfície verde) para a transição com a segunda maior força de oscilador mais próxima do comprimento de onda de irradiação experimental, destacando (em superfície de van der Waals) a molécula de água com maior probabilidade de transferência eletrônica. Os painéis superiores representam a vista lateral, enquanto que os painéis inferiores a vista superior. Os painéis à esquerda evidenciam o NTO buraco, enquanto que os da direita evidenciam apenas o NTO carga.

No NTO para a transição com a terceira maior força de oscilador (FIGURA 4.28), a região de buraco é muito mais difusa do que a região da carga, ou seja, há mais densidade eletrônica na carga do que no buraco, o que facilita uma reação de redução. Por outro lado, embora haja uma densidade de carga alta, as duas isosuperfícies estão muito próximas, o que favorece a recombinação, e além disso, as moléculas de água não estão envolvidas pela isosuperfície da carga, o que significa que os orbitais das moléculas de água não contribuem para este NTO, portanto, há pouca probabilidade do fotoelétrons ser transferido para a água nesta transição.

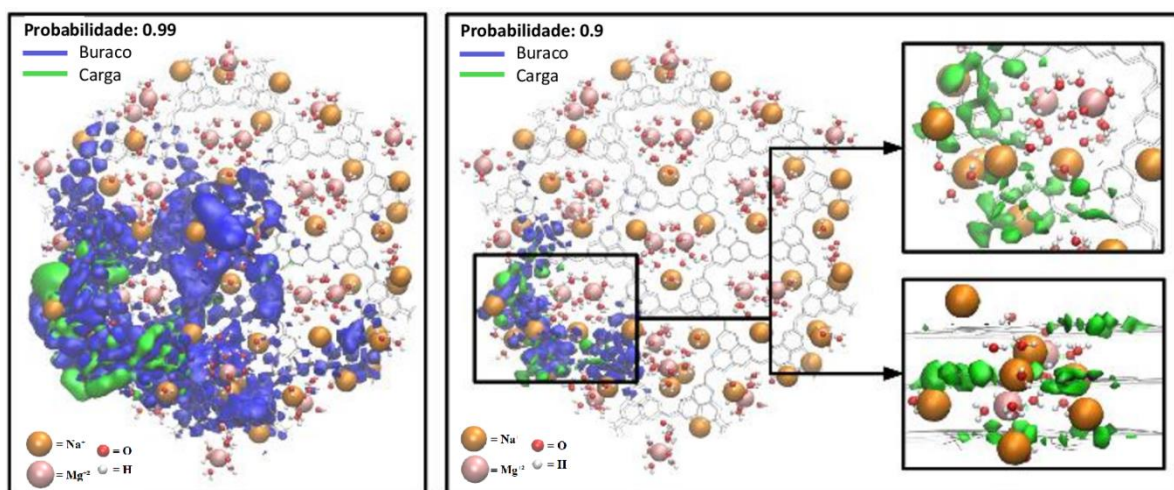


FIGURA 4.28 – Representação dos orbitais naturais de transição médios (NTOs) com probabilidade de 0,99 (à esquerda) e 0,90 (à direita) de encontrar o buraco (isosuperfície azul) e a carga (isosuperfície verde) para a transição com a terceira maior força de oscilador (419,256 nm) mais próxima do comprimento de onda de irradiação experimental. As inserções no quadro à direita representam a visão detalhada da isosuperfície do NTO carga dentro do poro central do PHI, o painel superior representa a vista superior e o painel inferior representa a vista lateral.

É importante ressaltar que, em todas estas transições, os orbitais atômicos dos cátions Mg^{2+} não tiveram contribuições significativas para os estados excitados, portanto a maior eficiência catalítica do Mg-PHI não pode ser atribuída a uma interação direta com os cátions. Por outro lado, os cátions Mg^{2+}

foram mais estáveis dentro dos poros do PHI e também tinham camadas de hidratação mais estáveis em comparação com o Na^+ , como esperado da densidade de carga 2,8 vezes maior do Mg^{2+} , sugerindo que o papel desempenhado pelos diferentes cátions no mecanismo HER é o de estabilizar as moléculas de água dentro dos poros do PHI, onde os elétrons fotoexcitados se tornam disponíveis através de um processo de transferência de carga após a irradiação. E esta ideia encontra ainda mais sustentação no fato de que nas transições com as maiores forças de oscilador, a maior probabilidade de transferência eletrônica ocorreu sempre nas moléculas de água que estão na primeira camada de hidratação do cátion Mg^{2+} .

Além disso, também há o efeito de polarização das moléculas de água ao interagir com cada cátion, o qual pode ser estimado ao analisar as cargas parciais do oxigênio e dos hidrogênios dessas moléculas (Tabela 4.8), e comparar com as cargas parciais de uma molécula de água isolada. Na Tabela 4.8, é possível perceber que as moléculas de água ao redor dos cátions Mg^{2+} sofrem uma redução no valor da carga parcial do O maior do que as que estão ao redor dos Na^+ , enquanto o contrário ocorre com a carga parcial do H, ou seja, os hidrogênios das águas ao redor do Mg^{2+} estão parcialmente mais positivos, o que também facilita a transferência de carga para estes hidrogênios.

Tabela 4.8 – Cargas CM5 médias dos oxigênios e hidrogênios das moléculas de água ao redor de cada cátion, em comparação com as cargas CM5 de uma molécula de água isolada, usando o Hamiltoniano GFN1-xTB.

	O	H
Na^+	$-0,69 + 0,03$	$0,34 + 0,02$
Mg^{2+}	$-0,61 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,02$
Água isolada	$-1,00$	$0,50$

5 – Conclusões

As dinâmicas moleculares tanto em água quanto no vácuo mostraram que o Na^+ tende a ficar o mais próximo possível dos vértices do anel de imida de heptazina, a fim de interagir com um maior número de nitrogênios. Preferencialmente, ele tende a ficar mais perto do nitrogênio N2.

No estudo de rotações entre duas folhas no vácuo, a rotação mais estável foi a antiparalela (60°), pois que esta permite que haja uma maior interação entre o Na^+ de uma camada e o N1 de outra camada. E além disso, a posição do Na^+ não é afetada pela rotação entre as folhas, ou seja, em todos os casos, o Na^+ tende a ficar o mais próximo possível dos vértices.

No estudo de estados excitados, verificou-se que para a transição mais provável na região de interesse (420 nm, experimentalmente), há a probabilidade do elétron ser transferido das folhas de PHI para as moléculas de água dos poros que estão na esfera de hidratação dos cátions Mg^{2+} . Portanto, o papel dos cátions é provavelmente o de estabilizar as moléculas de água dentro dos poros de PHI, para que os fotoelétrons sejam transferidos para estas, e assim a reação de evolução de hidrogênio ocorra. Portanto, uma das possíveis razões para que o Mg-PHI tenha uma atividade fotocatalítica superior ao Na-PHI se deve à maior quantidade de moléculas de água na esfera de hidratação do Mg^{2+} dentro poro, uma vez que a sua densidade de carga é 2,8 vezes maior que a do Na^+ . E além disso, as moléculas de água ao redor do Mg^{2+} são mais fortemente polarizadas, o que também facilita a transferência do fotoelétron.

6 – Atividades futuras

Durante o doutorado, outros projetos de pesquisa em parceria com diferentes grupos de pesquisa, foram iniciados em paralelo com o projeto principal deste trabalho, os quais serão continuados após o término do doutorado. Entre eles, vale ressaltar o estudo de *quantum dots* de grafeno quirais interagindo com as proteínas do vírus da Covid-19 em parceria com o grupo de pesquisa do professor Nicholas Kotov da Univerisdade de Michigan – EUA, o qual foi iniciado em parceria com o professor Leonardo Silva Santos da Universidade de Talca – Chile, durante o período de Doutorado Sanduíche.

Referências bibliográficas

1. HU, T.; MEI, X.; WANG, Y.; WENG, X.; LIANG, R.; & WEI, M. “Two-dimensional nanomaterials: fascinating materials in biomedical field”. *Sci. Bull.*, **64**, 2019.
2. NOVOSELOV, K.S.; GEIM, A.K.; MOROZOV, S.V. et al. “Electric field effect in atomically thin carbon films”. *Science*, **306**: 666, 2004.
3. NANJUNDAPPA, V.S.; RAMAKRISHNAPPA, T.; KEMPAHANUMAKKAGARI, S.; PRAKASH, H.R. & PRAVEEN, B.M. “Efficient strategies to produce Graphene and functionalized graphene materials: A review”. *Appl. Surf. Sci. Adv.*, **14**: 100386, 2023.
4. SAURABH, K. & ARCHANA, T. “Applications of Graphene-Based Composites-A Review”. *Mater. Today Proc.*, 1-8, 2023.
5. BALANDIN, A. A.; GHOSH, S.; BAO, W.; CALIZO, I.; TEWELDEBRHAN, D., MIAO, F.; & LAU, C. N. “Superior thermal conductivity of single-layer graphene”. *Nano Lett.*, 8 (3): 902-907, 2008.
6. PIERSON, H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes: Processing, Properties and Applications. 1a ed. New Jersey, Noyes Publications, 1994. p. 419.
7. LEE, C.; WEI, X.; KYSTAR, J. W. & HONE, J. “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene”. *Science*, **321** (5887): 385-388, 2008.
8. KELLY, B. T. Physics of Graphite. 1a ed. London, Applied Science Publishers, 1981. p. 477.
9. MA, W.; ZHU, J.; WANG, Z.; SONG, W. & CAO, G. “Recent advances in preparation and application of laser-induced graphene in energy storage devices”. *Mater. Today Energy*, **18**: 100569, 2020.
10. AMLASHI, S.B.; KHALILY, M.; SINGH, V.; XIAO, P.; CAREY, J.D. & TAFAZOLLI R. “Surface electromagnetic performance analysis of a graphene-based terahertz sensor using a novel spectroscopy technique”. *IEEE J. Sel. Areas Commun.*, 39 (6): 1797–1816, 2021.
11. WU, J.; TIAN, L.; GAN, F.; LI, J.; WU, Y.; ZHANG, Y.; DENG, F. ZOU, L.; FENG, Q. & YI, N. “Preparation of environmentally stable graphene circuits for flexible light-emitting diodes using patterned laser direct writing”. *J. Ind. Eng. Chem.*, **135**: 87-93 2024.
12. VERMISOGLU, E.; PANÁČEK, D.; JAYARAMULU, K.; PYKAL, M.; FRÉBORT, I.; KOLÁŘŮ, M. et al. “Human virus detection with graphene-based materials”. *Biosens. Bioelectron.*, **166**: 112436, 2020.
13. FANI, M.; REZAYI, M.; MESHKAT, Z.; REZAEI, S. A. R.; MAKVANDI, M. & AHMADI ANGALI, K. “A Novel Electrochemical DNA Biosensor Based on a Gold Nanoparticles-Reduced Graphene Oxide-Polypyrrole

- Nanocomposite to Detect Human T-Lymphotropic Virus-1". *IEEE Sens. J.*, 20 (18): 10625–10632, 2020.
14. LI, J.; JIN, X.; FENG, M.; HUANG, S. & FENG J. "Ultrasensitive and highly selective electrochemical biosensor for HIV gene detection based on amino-reduced graphene oxide and β -cyclodextrin modified glassy carbon electrode". *Int. J. Electrochem. Sci.*, **15**: 2727–2738, 2020.
 15. YANG, L.; KIM, T.-H.; CHO, H.-Y.; LUO, J.; LEE, J.-M.; CHUENG, S.-T. HOU, Y.; YIN, P.; HAN, J.; KIM, J.; CHUNG, B. G.; CHOI, J.-W. & LEE, K.-B. "Hybrid Graphene-Gold Nanoparticle-Based Nucleic Acid Conjugates for Cancer-Specific Multimodal Imaging and Combined Therapeutics". *Adv. Funct. Mater.*, 31 (5): 2006918, 2021.
 16. LEE, B.H.; HASAN, M.T.; LICHTHARDT, D.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, R. & NAUMOV, A. V. "Manganese–nitrogen and gadolinium–nitrogen Co-doped graphene quantum dots as bimodal magnetic resonance and fluorescence imaging nanoprobe". *Nanotechnology*, **32**: 095103, 2021.
 17. LU, H.; PAN, X.; HU, M.; ZHANG, J.; YU, Y.; HU, X. & JIANG, K. "Fabrication of graphene/gelatin/chitosan/tricalcium phosphate 3D printed scaffolds for bone tissue regeneration applications". *Appl. Nanosci.*, **11**: 335–346, 2021.
 18. PUROHIT, S. D.; SINGH, H.; BHASKAR, R.; YADAV, I.; BHUSHAN, S.; GUPTA, M. K. & MISHRA, N. C. "Fabrication of graphene oxide and nanohydroxyapatite reinforced gelatin–alginate nanocomposite scaffold for bone tissue regeneration". *Front. Mater. Sci.*, **7**: 250, 2020.
 19. GOONEH-FARAHANI, S.; NAIMI-JAMAL, M. R.; NAGHIB, S. M. "Stimuli-responsive graphene-incorporated multifunctional chitosan for drug delivery applications: a review". *Expert Opin. Drug Deliv.*, 16 (1): 79–99, 2019.
 20. KARIMZADEH, Z.; JAVANBAKHT, S.; NAMAZI, H. "Carboxymethylcellulose/MOF-5/Graphene oxide bio-nanocomposite as antibacterial drug nanocarrier agent". *BioImpacts: BI*, 9(1): 5–13, 2019.
 21. YANG, L.; KIM, T. H.; CHO, H. Y.; LUO, J.; LEE, J. M.; CHUENG, S. T. D. & LEE, K. B. "Hybrid graphene-gold nanoparticle-based nucleic acid conjugates for cancer-specific multimodal imaging and combined therapeutics". *Adv. Funct. Mater.*, 31 (5): 2006918, 2021.
 22. LEE, B.H.; HASAN, M.T.; LICHTHARDT, D.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, R. & NAUMOV, A.V. "Manganese–nitrogen and gadolinium–nitrogen Co-doped graphene quantum dots as bimodal magnetic resonance and fluorescence imaging nanoprobe". *Nanotechnology*, **32**: 095103, 2021.
 23. ZHANG, X. D. & XIE, Y. "Recent advances in free-standing two-dimensional crystals with atomic thickness: design, assembly and transfer strategies". *Chem. Soc. Rev.*, **42**: 8187–8199, 2013.

24. ZHUANG, X.; MAI, Y.; WU, D.; Zhang, F. & Feng, X. "Two-dimensional soft nanomaterials: a fascinating world of materials". *Adv. Mater.*, 27 (3): 403–427, 2015.
25. GAHARWAR, A. K.; CROSS, L. M.; PEAK, C. W.; GOLD, K.; CARROW, J. K.; BROKESH, A. & SINGH, K. A. "2D nanoclay for biomedical applications: regenerative medicine, therapeutic delivery, and additive manufacturing". *Adv. Mater.*, 31(23): 1900332, 2019.
26. SNIGDHA, S.; JISHMA, P.; NANDAKUMAR, K.; SYLAS, V. P.; THOMAS, S.; & RADHAKRISHNAN, E. K. (2021). "Laponite® nanoclay gel based microenvironment for plant probiotic rhizobacterial delivery". *Rhizosphere*, **18**: 100346, 2021.
27. ASIF, M. B.; KANG, H. & ZHANG, Z. "Gravity-driven layered double hydroxide nanosheet membrane activated peroxymonosulfate system for micropollutant degradation". *J. Hazard. Mater.*, **425**: 127988, 2022.
28. PHAN, M. V.; TRAN, T. K. T.; PHAM, Q. N.; DO, M. H.; NGUYEN, T. H. N.; NGUYEN, M. T. & TO, T. X. H. "Controllable synthesis of layered double hydroxide nanosheets to build organic inhibitor-loaded nanocontainers for enhanced corrosion protection of carbon steel". *Nanoscale Adv.*, 6 (2): 606-619, 2024.
29. YUAN, S.; PANG, S.-Y. & HAO, J. "2D transition metal dichalcogenides, carbides, nitrides, and their applications in supercapacitors and electrocatalytic hydrogen evolution reaction". *Appl. Phys. Rev.*, 7 (2): 021304, 2020.
30. JIANG, D.; LIU, Z.; XIAO, Z.; QIAN, Z.; SUN, Y.; ZENG, Z. & WANG, R. "Flexible electronics based on 2D transition metal dichalcogenides". *J. Mater. Chem. A.*, 10 (1): 89-121, 2022.
31. ELAKKIYA, R.; MATHANKUMAR, S. & MADURAIVEERAN, G. "Design of transition metal oxides nanosheets for the direct electrocatalytic oxidation of glucose". *Mater. Chem. Phys.*, **269**: 124770, 2021.
32. DAS, A.; PEU, S. D.; HOSSAIN, M. S.; AKANDA, M. A. M.; SALAH, M. M.; AKANDA, M. M. H. & DAS, B. K. "Metal oxide nanosheet: synthesis approaches and applications in energy storage devices (batteries, fuel cells, and supercapacitors)". *Nanomaterials*, 13 (6): 1066, 2023.
33. QIU, M.; SINGH, A.; WANG, D.; QU, J.; SWIHART, M.; ZHANG, H. & PRASAD, P. N. "Biocompatible and biodegradable inorganic nanostructures for nanomedicine: silicon and black phosphorus". *Nano Today*, **25**: 135-155, 2019.
34. PAL, S.; VERMA, A.; PRAJAPATI, Y. K. & SAINI, J. P. "Sensitive detection using heterostructure of black phosphorus, transition metal di-chalcogenides and MXene in SPR sensor". *Appl. Phys. A*, 126 (10): 809, 2020.

35. GALLUZZI, M.; ZHANG, Y. & YU, X.-F. “Mechanical properties and applications of 2D black phosphorus”. *J. Appl. Phys.*, 128 (23): 230903, 2020.
36. KRÖGER, J.; PODJASKI, F.; SAVASCI, G.; MOUDRAKOVSKI, I.; JIMÉNEZ-SOLANO, A.; TERBAN, M. W. & LOTSCH, B. V. “Conductivity mechanism in ionic 2D carbon nitrides: from hydrated ion motion to enhanced photocatalysis”. *Adv. Mater.*, 34 (7): 2107061, 2022.
37. MUHMOOD, T.; AHMAD, I.; HAIDER, Z.; HAIDER, S. K.; SHAHZADI, N.; AFTAB, A. & AHMAD, F. Graphene-like graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) as a semiconductor photocatalyst: Properties, classification, and defects engineering approaches. *Mater. Today Sustain.*, **25**: 100633, 2024.
38. REN, J.; INNOCENZI, P. “2D boron nitride heterostructures: recent advances and future challenges”. *Small Struct.*, 2 (11): 2100068, 2021.
39. RAFIQ, M.; HU, X.; YE, Z.; QAYUM, A.; XIA, H.; HU, L. & CHU, P. K. “Recent advances in structural engineering of 2D hexagonal boron nitride electrocatalysts”. *Nano Energy*, **91**: 106661, 2022.
40. NIU, T.; ZHOU, W.; ZHOU, D.; HU, X.; ZHANG, S.; ZHANG, K. & ZENG, H. “Modulating epitaxial atomic structure of antimonene through interface design”. *Adv Mater.*, 31 (29): 1902606, 2019.
41. MENG, Q.; MENG, F.; YU, Y.; ALAM, J.; HAN, S.; CHEN, S. & MA, J. “Preparation of antimonene nanosheets and their thermoelectric nanocomposites”. *Compos. Technol.*, **28**: 100968, 2021.
42. RUBAB, A.; BAIG, N.; SHER, M. & SOHAIL, M. “Advances in ultrathin borophene materials”. *Chem. Eng. J.*, **401**: 126109, 2020.
43. ZHANG, H.; ZENG, W.; PAN, C.; FENG, L.; OU, M.; ZENG, X. & MEI, L. “SnTe@MnO₂-SP nanosheet-based intelligent nanoplatforM for second near-infrared light-mediated cancer theranostics”. *Adv. Funct. Mater.*, 29 (37): 1903791, 2019.
44. GOEL, N.; KUSHWAHA, A.; KUMAR, M. “Two-dimensional MXenes: recent emerging applications”, *RSC Adv.*, 12 (39): 25172–25193, 2022.
45. ALWARAPPAN, S.; NESAKUMAR, N.; SUN, D.; HU, T. Y. & LI, C. Z. “2D metal carbides and nitrides (MXenes) for sensors and biosensors”, *Biosens. Bioelectron.*, **205**: 113943, 2022.
46. LEE, M. K.; SHOKOUHIMEHR, M.; KIM, S. Y. & JANG, H. W. “Two-dimensional metal–organic frameworks and covalent–organic frameworks for electrocatalysis: distinct merits by the reduced dimension”. *Adv. Energy Mater.*, 12 (4): 2003990, 2022.
47. CHAKRABORTY, G.; PARK, I. H.; MEDISHETTY, R. & VITTAL, J. J. “Two-dimensional metal-organic framework materials: synthesis, structures, properties and applications”. *Chem. Rev.*, 121 (7): 3751-3891. 2021.

- 48.LAZANAS, A. C. & PRODROMIDIS, M. I. “2D nanomaterials as electrochemical (bio) sensing transducers in the post-graphene era”. *TrAC - Trends Anal. Chem.*, **172**: 117610, 2024.
- 49.LYU, Z.; DING, S.; DU, D.; QIU, K.; LIU, J.; HAYASHI, K. & LIN, Y. “Recent advances in biomedical applications of 2D nanomaterials with peroxidase-like properties”. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **185**: 114269, 2022.
- 50.OUYANG, J.; RAO, S.; LIU, R.; WANG, L.; CHEN, W.; TAO, W. & KONG, N. “2D materials-based nanomedicine: From discovery to applications”. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **185**: 114268, 2022.
- 51.CAO, Z.; BIAN, Y.; HU, T.; YANG, Y.; CUI, Z.; WANG, T. & TAN, C. (2023). “Recent advances in two-dimensional nanomaterials for bone tissue engineering”. *J. Materiomics*, 9 (5): 930-958, 2023.
- 52.TURUNEN, M.; BROTONS-GISBERT, M.; DAI, Y.; WANG, Y.; SCERRI, E.; BONATO, C. & GERARDOT, B. D. “Quantum photonics with layered 2D materials”. *Nat. Rev. Phys.*, 4 (4): 219-236, 2022.
- 53.DU, L.; HASAN, T.; CASTELLANOS-GOMEZ, A.; LIU, G. B.; YAO, Y.; LAU, C. N. & SUN, Z. “Engineering symmetry breaking in 2D layered materials”. *Nat. Rev. Phys.*, 3 (3): 193-206, 2021.
- 54.GUO, Q.; CHEN, N. & QU, L. “Two-dimensional materials of group-IVA boosting the development of energy storage and conversion”. *Carbon Energy*, 2 (1): 54–71, 2020.
- 55.KUMAR, R.; GOEL, N.; HOJAMBERDIEV, M. & KUMAR, M. “Transition metal dichalcogenides-based flexible gas sensors”. *Sensor Actuat. A-Phys.*, **303**: 111875, 2020.
- 56.KUSHWAHA, A.; KUMAR, R. & GOEL, N. “Chemiresistive gas sensors beyond metal oxides: Using ultrathin two-dimensional nanomaterials”. *FlatChem*, **43**: 100584, 2024.
- 57.WANG, H.; DUAN, Y.; FEI, G.; YAN, T.; KANG, Y. M. & DIONYSIOU, D. D. “Design, synthesis and modification of 2D nanomaterials-based photocatalysts for pollutant degradation and photodegradation experiments from lab-scale to grand-scale”. *Chem. Eng. J.*, **477**: 147219, 2023.
- 58.ALMOMANI, F.; AL-RABABAH, A.; TAWALBEH, M. & AL-OTHMAN, A. “A comprehensive review of hydrogen generation by water splitting using 2D nanomaterials: Photo vs electro-catalysis”. *Fuel*, **332**: 125905, 2023.
- 59.PUSHKAREV, G. V.; MAZURENKO, V. G.; MAZURENKO, V. V. & BOUKHVALOV, D. W. “Nature of interlayer bonds in two-dimensional materials”. *J. Phys. Chem. C*, 127 (17): 8148-8158, 2023.
- 60.WANG, X.; ZHAO, H.; CHANG, L.; YU, Z.; XIAO, Z.; TANG, S.; HUANG, C.; FAN, J. & YANG, S. “First-principles study on interlayer spacing and

- structure stability of NiAl-layered double hydroxides”. *ACS omega*, 7 (43): 39169-39180, 2022.
61. MCCREARY, A.; KAZAKOVA, O.; JARIWALA, D. & AL BALUSHI, Z. Y. “An outlook into the flat land of 2D materials beyond graphene: synthesis, properties and device applications”. *2D Mater.* 8 (1): 013001, 2020.
 62. SHANMUGAM, V.; MENSAH, R.; BABU, N.B. GAWUSU, S.; CHANDA, A.; TU, Y. & DAS, O. “A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of 2D Materials”. *Part. Part. Syst. Char.*, 39 (6), 2200031, 2022.
 63. KHAN, F.; KHAN, M. S.; KAMAL, S.; ARSHAD, M.; AHMAD, S. I. & NAMI, S. A. “Recent advances in graphene oxide and reduced graphene oxide based nanocomposites for the photodegradation of dyes”. *J. Mater. Chem. C*, 8 (45): 15940-15955, 2020.
 64. YUAN, Y.; GUO, R. T.; HONG, L. F.; JI, X. Y.; LI, Z. S.; LIN, Z. D. & PAN, W. G. “Recent advances and perspectives of MoS₂-based materials for photocatalytic dyes degradation: a review”. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **611**: 125836–125856, 2021.
 65. FENG, X.; YU, Z.; SUN, Y.; LONG, R.; SHAN, M.; LI, X. & LIU, J. “Review MXenes as a new type of nanomaterial for environmental applications in the photocatalytic degradation of water pollutants”. *Ceram. Int.*, 47 (6): 7321-7343, 2021.
 66. HU, R.; LIAO, G.; HUANG, Z.; QIAO, H.; LIU, H.; SHU, Y. & QI, X. “Recent advances of monoelemental 2D materials for photocatalytic applications”. *J. Hazard. Mater.*, **405**: 124179, 2021.
 67. ZHANG, C.; LI, Y.; SHUAI, D.; SHEN, Y.; XIONG, W. & WANG, L. “Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for water disinfection and microbial control: A review”. *Chemosphere*, **214**: 462-479, 2019.
 68. JIANG, L.; LI, J.; WANG, K.; ZHANG, G.; LI, Y. & WU, X. “Low boiling point solvent mediated strategy to synthesize functionalized monolayer carbon nitride for superior photocatalytic hydrogen evolution”. *Appl. Catal. B: Environ.*, **260**: 118181, 2020.
 69. WANG, K.; LI, Y.; LI, J. & ZHANG G. “Boosting interfacial charge separation of Ba₅Nb₄O₁₅/g-C₃N₄ photocatalysts by 2D/2D nanojunction towards efficient visible-light driven H₂ generation”. *Appl. Catal. B*, **263**: 117730, 2020.
 70. LIEBIG, J. V. “About some nitrogen compounds”. *Ann. Pharm. Fr.*, 10 (1): 1, 1834.
 71. BERZELIUS, J. J. “über die schwefelblausauren Salze”. *Schweiggers J. Chemie Phys.*, **31**: 56, 1821.

72. FRANKLIN, E. C. "the ammono carbonic acids". *J. Am. Chem. Soc.*, **44**: 486-509, 1922.
73. PAULING, L. & STURDIVANT, J. H. "The structure of cyameluric acid, hydromelonic acid and related substances". *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 23 (12): 615-620, 1937.
74. SCHWARZER, A.; SAPLINOVA, T. & KROKE, E. "Tri-s-triazines (s-heptazines)—From a "mystery molecule" to industrially relevant carbon nitride materials". *Coord. Chem. Rev.*, 257 (13-14): 2032-2062, 2013.
75. LIU, A. Y. & COHEN, M. L. "Prediction of new low compressibility solids". *Science*, 245 (4920): 841-842, 1989.
76. SJÖSTRÖM, H.; STAFSTRÖM, S.; BOMAN, M. & SUNDGREN, J. E. "Superhard and elastic carbon nitride thin films having fullerene-like microstructure". *Phys. Rev. Lett.*, 75 (7): 1336-1339, 1995.
77. TETER, D. M. & Hemley, R. J. "Low-compressibility carbon nitrides". *Science*, 271 (5245): 53-55, 1996.
78. ALIAKBARI, A.; GHAMSARI, M. S.; & MOZDIANFARD, M. R. "β-Carbon nitride nanoflake with enhanced visible light emission". *Opt. Mater.*, **107**: 110036, 2020.
79. YIN, L. W.; LI, M. S.; LIU, Y. X.; SUI, J. L. & WANG, J. M. "Synthesis of beta carbon nitride nanosized crystal through mechanochemical reaction". *J. Phys. Condens. Matter*, 15 (2): 309, 2003.
80. WANG, E. G. "Research on Carbon Nitrides. Progress in Materials Science". *Prog. Mater. Sci.*, 41 (5): 241-298, 1997.
81. KROKE, E.; SCHWARZ, M.; HORATH-BORDON, E.; KROLL, P.; NOLL, B. & NORMAN, A. D. "Tri-s-triazine derivatives. Part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic C₃N₄ structures". *New J. Chem.*, 26 (5): 508-512, 2002.
82. WANG, S.; ZHANG, J.; LI, B.; SUN, H. & WANG, S. "Engineered graphitic carbon nitride-based photocatalysts for visible-light-driven water splitting: a review". *Energ. Fuel*, 35 (8): 6504-6526, 2021.
83. HOLST, J. R. & GILLAN, E. G. "From triazines to heptazines: deciphering the local structure of amorphous nitrogen-rich carbon nitride materials". *J. Am. Chem. Soc.*, **130**: 7373-7379, 2008.
84. LOTSCH, B.V. & SCHNICK, W. "From triazines to heptazines: novel nonmetal tricyanomelaminates as precursors for graphitic carbon nitride materials". *Chem. Mater.*, **18**: 1891-1900, 2006.
85. BOJDYS, M. J.; MULLER, J. O.; ANTONIETTI, M. & THOMAS A. "Tonothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride". *Chem.-Eur. J.*, **14**: 8177-8182, 2008.
86. THOMAS, A.; FISCHER, A.; GOETTMANN, F.; ANTONIETTI, M.; MULLER J. O.; SCHLOGL, R. & CARLSSON, J. M. "Graphitic carbon

- nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts". *J. Mater. Chem.*, 18 (41): 4893-4908, 2008.
87. MILLER, D. R.; HOLST, J. R. & GILLAN, E. G. "Nitrogen-rich carbon nitride network materials via the thermal decomposition of 2,5,8-triazido-s-heptazine". *Inorg. Chem.*, **46**: 2767-2774, 2007
88. GIBSON, K.; GLASER, J.; MILKE, E.; MARZINI, M.; TRAGL, S.; BINNEWIES, M. & MEYER, H. J. "Preparation of carbon nitride materials by polycondensation of the single-source precursor aminodichlorotriazine (ADCT)". *Mater. Chem. Phys.*, 112 (1): 52-56, 2008.
89. JÜRGENS, B.; IRRAN, E.; SENKER, J.; KROLL, P.; MÜLLER, H. & SCHNICK, W. "Melem (2, 5, 8-triamino-tri-s-triazine), an important intermediate during condensation of melamine rings to graphitic carbon nitride: Synthesis, structure determination by X-ray powder diffractometry, solid-state NMR, and theoretical studies". *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (34): 10288-10300, 2003.
90. LOTSCH, B. V.; DÖBLINGER, M.; SEHNERT, J.; SEYFARTH, L.; SENKER, J.; OECKLER, O. & SCHNICK, W. "Unmasking melon by a complementary approach employing electron diffraction, solid-state NMR spectroscopy, and theoretical calculations—structural characterization of a carbon nitride polymer". *Chem.-Eur. J.*, 13 (17): 4969-4980, 2007.
91. ZHANG, J.; CHEN, X.; TAKANABE, K.; MAEDA, K.; DOMEN, K.; EPPING, J. D. & WANG, X. "Synthesis of a carbon nitride structure for visible-light catalysis by copolymerization". *Angew. Chem.*, 2 (122): 451-454, 2010.
92. ALTAN, O. "Impact of graphitic carbon nitrides synthesized from different precursors on Schottky junction characteristics". *Turk. J. Chem.*, 45 (4): 1057-1069, 2021.
93. MALLIK, K.; SANTOSH KUMAR, G. & BALASUBRAMANYAM, S. & SWETHA, D. "A review on preparation and structural characterization studies of graphitic carbon nitride". *J. Adv. Res. Dyn. Control Syst.*, **9**: 1869-1880, 2017.
94. WANG, X.; MAEDA, K.; THOMAS, A.; TAKANABE, K.; XIN, G.; CARLSSON, J. M.; DOMEN, K. & ANTONIETTI, M. "A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light". *Nat. Mater.*, 8 (1): 76-80, 2009.
95. DAI, C.; PAN, Y. & LIU, B. "Conjugated Polymer Nanomaterials for Solar Water Splitting". *Adv. Energy Mater.*, 10 (42): 2002474, 2020.
96. WANG, B.; CAI, H.; ZHAO, D.; SONG, M.; GUO, P.; SHEN, S. & YANG, S. "Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by partially replaced corner-site C atom with P in g-C₃N₄". *Appl. Catal. B: Environ.*, **244**: 486-493, 2019.
97. TYBORSKI, T.; MERSCHJANN, C.; ORTHMANN, S.; YANG, F.; LUX-STEINER, M. C. & SCHEDEL-NIEDRIG, T. "Crystal structure of polymeric

- carbon nitride and the determination of its process-temperature-induced modifications". *J. Phys. Condens. Matter*, 25 (39): 395402, 2013.
98. MADKOUR, L. H. "Graphitic Carbon Nitride Quantum Dots (g-C₃N₄): Fundamentals and Applications". *Int. Res. J. Basic Clin. Stud.*, 8 (4): 1-14, 2023.
99. IDRIS, M. B. & DEVARAJ, S. "Mesoporous graphitic carbon nitride synthesized using biotemplate as a high-performance electrode material for supercapacitor and electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in acidic medium". *J. Energy Storage*, **26**: 101032, 2019.
100. GARCIA, J. L.; MIYAO, T.; INUKAI, J. & TONGOL, B. J. V. "Graphitic carbon nitride on reduced graphene oxide prepared via semi-closed pyrolysis as electrocatalyst for oxygen reduction reaction". *Mater. Chem. Phys.*, **288**: 126415, 2022.
101. SAMANTA, S. & SRIVASTAVA, R. "Catalytic conversion of CO₂ to chemicals and fuels: the collective thermocatalytic/photocatalytic/electrocatalytic approach with graphitic carbon nitride". *Mater. Adv.*, 1 (6): 1506-1545, 2020.
102. ZHANG, X.; LI, C.; DAI, L.; SI, C.; SHEN, Z.; QIU, Z. & WANG, J. "Graphite carbon nitride photocatalytic materials: a roadmap to modification for current and future water purification". *J. Environ. Chem. Eng.*, 11 (5): 110869, 2023.
103. WANG, Z. T.; XU, J. L.; ZHOU, H. & ZHANG, X. "Facile synthesis of Zn(II)-doped g-C₃N₄ and their enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation". *Rare Metals*, **38**: 459-467, 2019.
104. LIU, F.; NGUYEN, T. P.; WANG, Q.; MASSUYEAU, F.; DAN, Y. & JIANG, L. "Construction of Z-scheme g-C₃N₄/Ag/P3HT heterojunction for enhanced visible-light photocatalytic degradation of tetracycline (TC) and methyl orange (MO)". *Appl. Surf. Sci.*, **496**: 143653, 2019.
105. DOU, M.; WANG, J.; GAO, B.; XU, C. & YANG, F. "Photocatalytic difference of amoxicillin and cefotaxime under visible light by mesoporous g-C₃N₄: mechanism, degradation pathway and DFT calculation". *Chem. Eng. J.*, **383**: 123134, 2020.
106. NIU, J.; WANG, K.; MA, Z.; YANG, F. & ZHANG, Y. "Application of g-C₃N₄ Matrix Composites Photocatalytic Performance from Degradation of Antibiotics". *ChemistrySelect*, 5 (40): 12353-12364, 2020.
107. WU, Z.; HE, X.; XUE, Y.; YANG, X.; LI, Y.; LI, Q. & YU, B. "Cyclodextrins grafted MoS₂/g-C₃N₄ as high-performance photocatalysts for the removal of glyphosate and Cr (VI) from simulated agricultural runoff". *Chem. Eng. J.*, **399**: 125747, 2020.
108. WANG, X.; LU, M.; MA, J. & NING, P. "Preparation of air-stable magnetic g-C₃N₄@Fe₀-graphene composite by new reduction method for simultaneous and synergistic conversion of organic dyes and heavy metal ions in aqueous solution". *Sep. Purif. Technol.*, **212**: 586-596, 2019.

109. GUO, J.; ZHOU, J.; SUN, Z.; WANG, M.; ZOU, X.; MAO, H. & YAN, F. “Enhanced photocatalytic and antibacterial activity of acridinium-grafted g-C₃N₄ with broad-spectrum light absorption for antimicrobial photocatalytic therapy”. *Acta Biomater.*, **146**: 370-384, 2022.
110. JIA, Y.; CHEN, Y.; XU, L.; QIAN, J.; CHEN, F.; WAN, Y. & LI, H. “Atomically dispersed Mn boosting photoelectrochemical SARS-CoV-2 spike protein immunosensing on carbon nitride”. *J. Environ. Chem. Eng.*, 10 (6): 108697, 2022.
111. YAN, P.; YUAN, J.; MO, Z.; ZHANG, Y.; XIE, Y.; QIAN, J. & LI, H. “Extended π -conjugated system of 3D carbon-rich carbon nitride microspheres for boosting photoelectrochemical 4-chlorophenol sensing”. *Microchem. J.*, **184**: 108170, 2023.
112. LIANG, D.; LIANG, X.; ZHANG, Z.; WANG, H.; ZHANG, N.; WANG, J. & QIU, X. “A regenerative photoelectrochemical sensor based on functional porous carbon nitride for Cu²⁺ detection”. *Microchem. J.*, **156**: 104922, 2020.
113. YANG, J.; ZHANG, X.; XIE, C.; LONG, J.; WANG, Y.; WEI, L. & YANG, X. “Preparation of g-C₃N₄ with high specific surface area and photocatalytic stability”. *J. Electron. Mater.*, **50**: 1067-1074, 2021.
114. RAVINDRAN, A. R.; FENG, C.; HUANG, S.; WANG, Y.; ZHAO, Z. & YANG, J. “Effects of graphene nanoplatelet size and surface area on the AC electrical conductivity and dielectric constant of epoxy nanocomposites”. *Polymers*, 10 (5): 477, 2018.
115. UM, J. G.; JUN, Y. S.; ALHUMADE, H.; KRITHIVASAN, H.; LUI, G. & YU, A. “Investigation of the size effect of graphene nano-platelets (GnPs) on the anti-corrosion performance of polyurethane/GnP composites”. *RSC Adv.*, 8 (31): 17091-17100, 2018.
116. BOJDYS, M. J.; MÜLLER, J. O.; ANTONIETTI, M.; & THOMAS, A. Ionothermal synthesis of crystalline, condensed, graphitic carbon nitride. *Chem. Eur. J.*, 14 (27): 8177-8182, 2008.
117. WIRNHIER, E.; DÖBLINGER, M.; GUNZELMANN, D.; SENKER, J.; LOTSCH, B. V.; & SCHNICK, W. “Poly (triazine imide) with intercalation of lithium and chloride ions [(C₃N₃)₂ (NH_xLi_{1-x})₃ · LiCl]: a crystalline 2D carbon nitride network”. *Chem. Eur. J.*, 17 (11): 3213-3221, 2011.
118. DONTSOVA, D.; PRONKIN, S.; WEHLE, M.; CHEN, Z.; FETTKENHAUER, C.; CLAVEL, G.; & ANTONIETTI, M. “Triazoles: a new class of precursors for the synthesis of negatively charged carbon nitride derivatives”. *Chem. of Mater.* 27 (15): 5170-5179, 2015.
119. CHEN, Z.; SAVATEEV, A.; PRONKIN, S.; PAPAETHIMIOU, V.; WOLFF, C.; WILLINGER, M. G. & DONTSOVA, D. ““The easier the better” preparation of efficient photocatalysts—metastable poly (heptazine imide) salts”. *Adv. Mater.*, 29 (32): 1700555, 2017.
120. SAVATEEV, A.; TARAKINA, N. V.; STRAUSS, V.; HUSSAIN, T.; TEN BRUMMELHUIS, K.; SANCHEZ VADILLO, J. M. & ANTONIETTI, M.

- “Potassium Poly (Heptazine Imide): Transition Metal-Free Solid-State Triplet Sensitizer in Cascade Energy Transfer and [3+ 2]-cycloadditions”. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 59 (35): 15061-15068, 2020.
121. LI, X.; CHEN, X.; FANG, Y.; LIN, W.; HOU, Y.; ANPO, M. & WANG, X. “High-performance potassium poly (heptazine imide) films for photoelectrochemical water splitting”. *Chem. Sci.*, 13 (25): 7541-7551, 2022.
122. WANG, W.; SHU, Z.; LIAO, Z.; ZHOU, J.; MENG, D.; LI, T. & XU, L. “Sustainable one-step synthesis of nanostructured potassium poly (heptazine imide) for highly boosted photocatalytic hydrogen evolution”. *Chem. Eng. J.*, **424**: 130332, 2021.
123. MAZZANTI, S.; CAO, S.; TEN BRUMMELHUIS, K.; VÖLKEL, A.; KHAMRAI, J.; SHARAPA, D. I. & SAVATEEV, A. “All-organic Z-scheme photoreduction of CO₂ with water as the donor of electrons and protons”. *Appl. Catal. B: Environ.*, **285**: 119773, 2021.
124. MARKUSHYNA, Y.; TEUTLOFF, C.; KURPIL, B.; CRUZ, D.; LAUERMAN, I.; ZHAO, Y. & SAVATEEV, A. “Halogenation of aromatic hydrocarbons by halide anion oxidation with poly (heptazine imide) photocatalyst”. *Appl. Catal. B: Environ.*, **248**: 211-217, 2019.
125. SAVATEEV, A.; PRONKIN, S.; WILLINGER, M. G.; ANTONIETTI, M. & DONTSOVA, D. “Towards organic zeolites and inclusion catalysts: heptazine imide salts can exchange metal cations in the solid state”. *Chem. Asian J.*, 12 (13): 1517-1522, 2017.
126. DA SILVA, M. A.; SILVA, I. F.; XUE, Q.; LO, B. T.; TARAKINA, N. V.; NUNES, B. N. & TEIXEIRA, I. F. “Sustainable oxidation catalysis supported by light: Fe-poly (heptazine imide) as a heterogeneous single-atom photocatalyst”. *Appl. Catal. B: Environ.*, **304**: 120965, 2022.
127. BROOKS III, C. L.; KARPLUS, M. & PETTITT, B. M. *Proteins: A Theoretical Perspective Of Dynamics Structure And Thermodynamics*. New York, Wiley-Interscience, 1988, p. 280.
128. VAN GUNSTEREN, W. F. & BERENDSEN, H. J. C. “Computer simulation of molecular dynamics: methodology, applications, and perspectives in chemistry”. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (9): 992-1023, 1990.
129. LEACH, A. & KIER, L. B. *Molecular Modeling: Principles and Applications*. England, Essex, Addison Wesley Longman Limited, 1997, p. 595.
130. BURKERT, U. & ALLINGER, N. L. *Molecular Mechanics*. Washington, D.C, American Chemical Society, ACS Monograph 177, 1982, p. 339.
131. HÖLTJE, H.-D.; SIPPL, W.; ROGNAN, D. & FOLKERS, G. *Molecular Modeling: Basic Principles and Applications*. 2nd ed. Darmstadt, Wiley-VCH, 2003. p. 240.
132. ALLEN, M. P. & TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. New York, Oxford University Press, 2017, p 650.

133. VAN GUNSTEREN, W. F. & BERENDSEN, H. J. C. “Moleküldynamik-Computersimulationen; Methodik, Anwendungen und Perspektiven in der Chemie” *Angew. Chem.*, 102 (9): 1020, 1990.
134. FRENKEL, D. & SMIT, B. *Understanding Molecular Simulations: from Algorithms to Applications*. 2 ed. London, Academic Press, 2002. p. 638.
135. R. W. HOCKNEY. “Potential calculation and some applications”. *Methods Comput. Phys.*, **9**: 135-211, 1970.
136. VERLET, L. “Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules”. *Phys. Rev.*, 159 (1): 98–103, 1967.
137. BERENDSEN, H. J.; POSTMA, J. V.; VAN GUNSTEREN, W. F.; DINOLA, A. R. H. J. & HAAK, J. R. “Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath”. *J. Chem. Phys.*, 81 (8): 3684–3690, 1984.
138. BUSSI, G.; DONADIO, D. & PARRINELLO, M. “Canonical sampling through velocity rescaling,” *J. Chem. Phys.*, **126**: 014101, 2007.
139. SALINAS, S. R. A. *Introduction to Statistical Physics*. 1a ed. New York: Springer-Verlag, 2001. p. 378.
140. COLOMBARI, F. M.; LOZADA-BLANCO, A.; BERNARDINO, K.; GOMES, W. R. & DE MOURA, A. F. “Themis: A Software to Assess Association Free Energies via Direct Estimative of Partition Functions”. *ChemRxiv*, 1-27, 2020.
141. POREZAG, D.; FRAUENHEIM, T.; KÖHLER, T.; SEIFERT, G. & KASCHNER, R. “Construction of tight-binding-like potentials on the basis of densityfunctional theory: Application to carbon”. *Phys. Rev. B*, **51**: 12947–12957, 1995.
142. ELSTNER, M.; POREZAG, D., JUNGnickel G, ELSNER, J.; HAUGK, M.; FRAUENHEIM, T.; SUHAI, S. & SEIFERT, G. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys. Rev. B*, **58**: 7260–7268, 1998.
143. HOHENBERG, P. & KOHN, W. “Inhomogeneous electron gas”. *Phys. Rev.*, **136**: B864–B871, 1964.
144. PRACT, P.; CALDEWEYHER, E.; EHLERT, S & Grimme, S. “A robust non-self-consistent tight-binding quantum chemistry method for large molecules”. *ChemRxiv*, 1–19, 2019.
145. GRIMME, S.; BANNWARTH, C. & SHUSHKOV, P. “A robust and accurate tight-binding quantum chemical method for structures, vibrational frequencies, and noncovalent interactions of large molecular systems parametrized for all spd-block elements (Z = 1–86)”. *J. Chem. Theory Comput.*, **13**: 1989–2009, 2017.
146. BANNWARTH, C.; CALDEWEYHER, E.; EHLERT, S.; HANSEN, A.; PRACT, P.; SEIBERT, J.; SPICHER, S. & GRIMME, S. “Extended tight-binding quantum chemistry methods”. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 11 (2): e1493, 2021.

147. KOSKINEN, P. & MÄKINEN, V. Density-functional tight-binding for beginners. *Comput. Mater. Sci.*, **47** (1): 237-253, 2009.
148. GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRlich, S. & KRIEG, H. “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu”. *J. Chem. Phys.*, **132** (15): 2010.
149. GUO, H.; PUTTREDDY, R.; SALMINEN, T.; LENDS, A.; JAUDZEMS, K.; ZENG, H. & PRIIMAGI, A. “Halogen-bonded shape memory polymers”. *Nat. Commun.*, **13** (1); 7436, 2022.
150. CASIDA, M. E. “Time-dependent density functional response theory for molecules”. IN: Recent Advances in Density Functional Methods. CHONG, D. P. (Ed.). Singapore, World Scientific, 1995. p. 155–192.
151. GROSSA, E.; DOBSON, J. & PETERSILKAA, M. “Density functional theory of time-dependent phenomena”. *Top. Curr. Chem.*, **181**: 81–172, 1996.
152. BAUERNSCHMITT, R. & AHLRICH, R. “Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory”. *Chem. Phys. Lett.*, **256**: 454–464, 1996.
153. FURCHE, F. “On the density matrix based approach to time-dependent density functional response theory”, *J. Chem. Phys.*, **114**: 5982–5992, 2001.
154. BANNWARTH, C. & GRIMME, S. “A simplified time-dependent density functional theory approach for electronic ultraviolet and circular dichroism spectra of very large molecules”. *Comput. Theor. Chem.*, **1040–1041**: 45–53, 2014.
155. HIRATA, S. & HEAD-GORDON, M. “Time-dependent density functional theory within the Tamm–Dancoff approximation”. *Chem. Phys. Lett.*, **314**: 291–299, 1999.
156. GRIMME, S. “A simplified Tamm–Dancoff density functional approach for the electronic excitation spectra of very large molecules”. *J. Chem. Phys.*, **138**: 244104, 2013.
157. LÖWDIN, P.-O. “On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals”, *J. Chem. Phys.*, **18**: 365–375, 1950.
158. GHOSH, D.C. & ISLAM, N. “Semiempirical evaluation of the global hardness of the atoms of 103 elements of the periodic table using the most probable radii as their size descriptors”. *Int. J. Quantum Chem.*, **110**: 1206–1213, 2010.
159. BEST, R. B.; ZHU, X.; SHIM, J.; LOPES, P. E.; MITTAL, J.; FEIG, M. & MACKERELL JR, A. D. “Optimization of the additive CHARMM all-atom protein force field targeting improved sampling of the backbone ϕ , ψ and side-chain χ_1 and χ_2 dihedral angles”. *J. Chem. Theory Comput.*, **8** (9): 3257-3273, 2012.
160. SUN, H.; WEI, K.; WU, D.; JIANG, Z.; ZHAO, H.; WANG, T. & WONG, P. K. “Structure defects promoted exciton dissociation and carrier separation

- for enhancing photocatalytic hydrogen evolution”. *Appl. Catal. B: Environ.*, **264**: 118480, 2020.
161. BERENDSEN, H. J.; VAN DER SPOEL, D. & VAN DRUNEN, R. “GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation”. *Comput. Phys. Commun.*, 91 (1-3): 43-56, 1995.
162. ABRAHAM, M. J.; MURTOLA, T.; SCHULZ, R.; PÁLL, S.; SMITH, J. C.; HESS, B. & LINDAHL, E. “GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers”. *SoftwareX*, **1–2**: 19–25, 2015.
163. GRIMME, S.; BANNWARTH, C. & SHUSHKOV, P. *J. Chem. Theory Comput.*, **13**: 1989–2009, 2017.
164. MARENICH, A.; JEROME, S.; CRAMER, C. & TRUHLAR, D. “Charge Model 5: An Extension of Hirshfeld Population Analysis for the Accurate Description of Molecular Interactions in Gaseous and Condensed Phases”. *J. Chem. Theory Comput.*, **8**: 527–541, 2012.
165. HESS, B.; BEKKER, H.; BERENDSEN, H. J. C. & FRAAIJE, J. G. E. M. “LINCS: A Linear Constraint Solver for Molecular Simulations”. *J. Comput. Chem.*, **18** (12): 1463–1472, 1997.
166. HUMPHREY, W., DALKE, A. & SCHULTEN, K. “VMD - Visual Molecular Dynamics”. *J. Molec. Graphics*, **14**: 33-38, 1996.
167. GRIMME, S. & BANNWARTH, C. Ultra-fast computation of electronic spectra for large systems by tight-binding based simplified Tamm-Dancoff approximation (sTDA-xTB). *J. Chem. Phys.*, **145**: 054103, 2016.
168. ALLOUCHE, A. R. “Gabedit - A graphical user interface for computational chemistry softwares”. *J. Comput. Chem.*, **32**: 174-182, 2011.

Apêndice A. Algoritmo para contar o número de moléculas e cátions dentro dos poros de PHI.

Sejam \vec{v}_1, \vec{v}_2 e \vec{v}_3 , 3 vetores que formam um paralelepípedo,

$$\begin{cases} \vec{v}_1 = x_1\hat{x} + y_1\hat{y} + z_1\hat{z} \\ \vec{v}_2 = x_2\hat{x} + y_2\hat{y} + z_2\hat{z} \\ \vec{v}_3 = x_3\hat{x} + y_3\hat{y} + z_3\hat{z} \end{cases}$$

Qualquer combinação linear entre esses vetores, produzirá um ponto P que pertencerá ao espaço formado por estes 3 vetores,

$$P = a\vec{v}_1 + b\vec{v}_2 + c\vec{v}_3$$

Em que a, b e c são escalares. Contanto que os escalares a, b e c , sejam sempre maiores ou iguais a 0 e menores ou iguais a 1, todos os pontos P gerados pela combinação linear desses 3 vetores serão pontos que estarão dentro do paralelepípedo formado por estes vetores. A razão para isso se deve ao fato de que, por exemplo, ao utilizar um valor menor que 0 para a , o ponto P estará em uma região abaixo da origem desses 3 vetores, ou seja, abaixo do ponto D na FIGURA A.1, e ao utilizar um valor maior que 1, o ponto estará em uma região, cuja distância até a origem (ponto D) será maior que o módulo do vetor \overrightarrow{AD} , ou seja, o ponto P estará acima do ponto A.

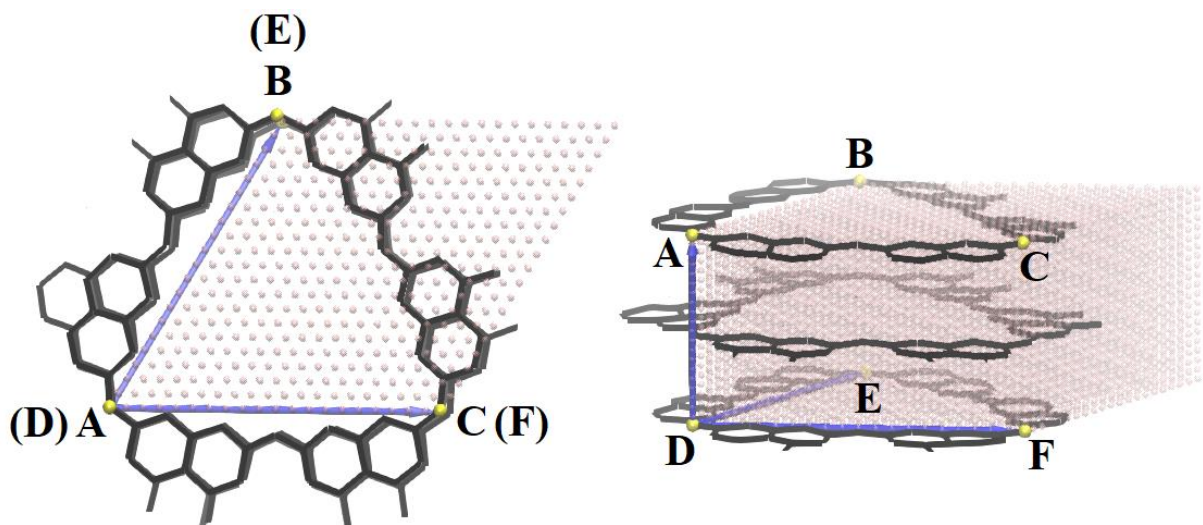


FIGURA A.1 – Vetores (em azul) formados pelos pontos A, D, E e F dos vértices do poro de PHI (pontos amarelos) vistos de maneira frontal (à esquerda) e lateral (à direita). Os pontos rosas representam os pontos formados a partir da combinação linear desses vetores com a condição de que $0 \leq a, b, c \leq 1$.

Portanto, para testar se um determinado ponto Q de coordenadas X, Y e Z pertence a este paralelepípedo, a combinação linear precisa ser igualada às coordenadas do ponto Q , e o seguinte sistema de equações precisa ser resolvido para a, b e c ,

$$\begin{cases} ax_1 + bx_2 + cx_3 = X \\ ay_1 + by_2 + cy_3 = Y \\ az_1 + bz_2 + cz_3 = Z \end{cases}$$

Cujas soluções serão,

$$\begin{cases} a = \frac{Xy_2z_3 - Xy_3z_2 - Yx_2z_3 + Yx_3z_2 + Zx_2y_3 - Zx_3y_2}{x_1y_2z_3 - x_1y_3z_2 - x_2y_1z_3 + x_2y_3z_1 + x_3y_1z_2 - x_3y_2z_1 - Xy_1z_3 + Xy_3z_1 + Yx_1z_3 - Yx_3z_1 - Zx_1y_3 + Zx_3y_1} \\ b = \frac{-Xy_1z_3 + Xy_3z_1 + Yx_1z_3 - Yx_3z_1 - Zx_1y_3 + Zx_3y_1}{x_1y_2z_3 - x_1y_3z_2 - x_2y_1z_3 + x_2y_3z_1 + x_3y_1z_2 - x_3y_2z_1} \\ c = \frac{Xy_1z_2 - Xy_2z_1 - Yx_1z_2 + Yx_2z_1 + Zx_1y_2 - Zx_2y_1}{x_1y_2z_3 - x_1y_3z_2 - x_2y_1z_3 + x_2y_3z_1 + x_3y_1z_2 - x_3y_2z_1} \end{cases}$$

Desde que as constantes a, b, c obedeçam as condições discutidas anteriormente, o ponto P pertencerá ao paralelepípedo formado por estes 3 vetores. Contudo, o poro de PHI não tem o formato de um paralelepípedo, mas sim de algo que lembra um prisma triangular, sendo assim, com os pontos que formam os vértices do poro de PHI, é possível construir 3 paralelepípedos concêntricos, dados por 9 vetores diferentes, sendo a região em que os 3 paralelepípedos se intersectam, o poro de PHI propriamente dito com o formato de um prisma trigonal. Logo, o algoritmo desenvolvido para saber se uma molécula de água ou cátion estava dentro do poro de PHI, consistia em testar se uma dada coordenada pertencia simultaneamente aos 3 paralelepípedos.

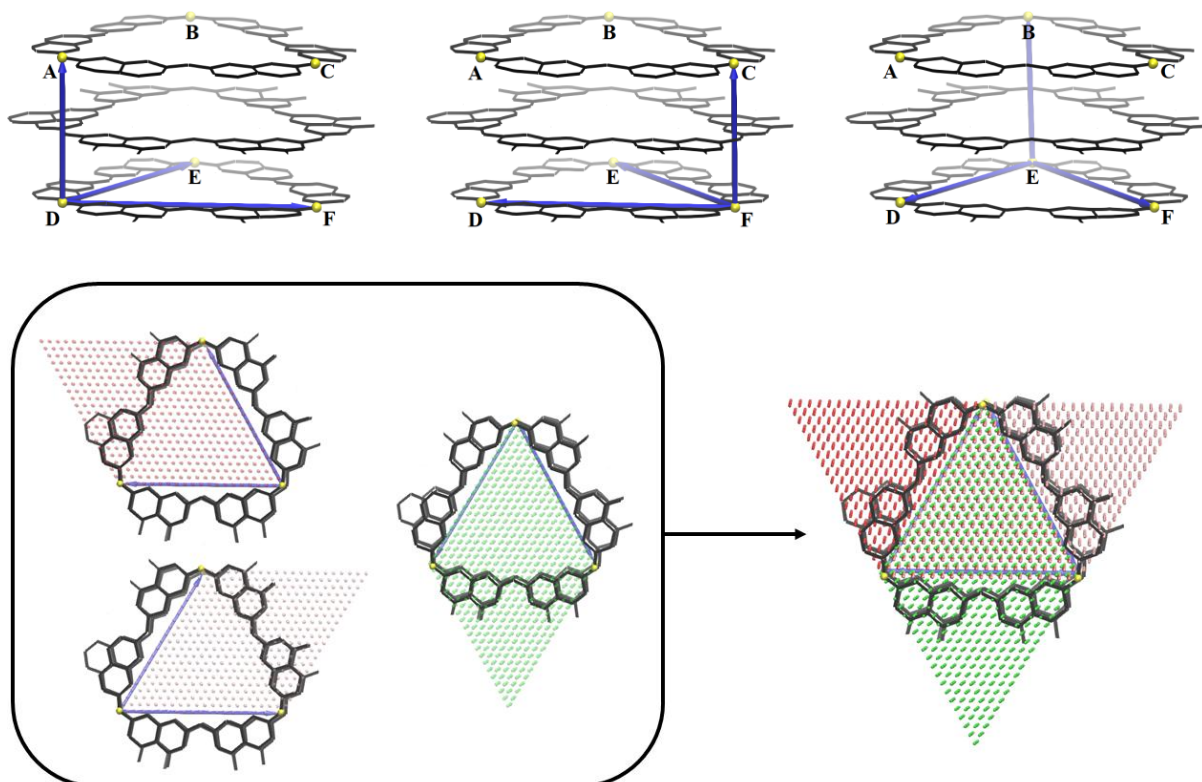


FIGURA A.2 – Na parte superior, a representação dos 9 vetores traçados para construir os 9 paralelepípedos, representados na parte inferior. Na parte inferior direita, os 3 paralelepípedos foram sobrepostos para que fosse destacado a região de intersecção entre eles.

Para isso, um *script* escrito em TCL, que é a linguagem padrão do terminal do *software* VMD, foi construído para este fim. A partir dos nitrogênios destacados em amarelo na FIGURA A.2, traçou-se um conjunto de 9 vetores, os quais dão origem a 3 paralelepípedos dentro do poro de PHI. A coordenada de cada cátion Na^+ e Mg^{2+} foi usada para identificar se ele estaria ou não dentro de um poro de PHI. Para as moléculas de água, considerou-se apenas as coordenadas do oxigênio da água. Esse processo foi repetido para cada *frame* da trajetória, escrevendo em um arquivo de texto, o número de total de cátions e moléculas de água que estavam dentro dos poros. Após isso, foi calculado a média aritmética e o desvio-padrão para cada espécie química. E o resultado obtido foi dividido pelo número de poros da estrutura.

Código-fonte em TCL

```

set filename counts.txt ;# Nome do arquivo que conterà as quantidade de
cátions e águas dentro dos poros de PHI
set fileId [open $filename "w"] ;# Criar o arquivo com o nome acima
puts $fileId [format "%s %s %s" "Frame" "Cations" "OW"] ;# Criar as colunas
que haverão no arquivo counts.txt
for {set i 0} {$i <= 10000} {incr i} {
    set Selection [atomselect top {name NA MG or (name OW and (z >= 29
and z <= 41 ) and within 10.5 of name N1)} frame $i] ;# Selecionar apenas os
Na+ e Mg2+, e as moléculas de água cuja coordenadas z esteja entre 29 e 41 Å,
a uma distância de 10.5 Å do nitrogênio N1.
    set resid [$Selection get {index}] ;# variável com os index da seleção
    set resname [$Selection get {resname}] ;# variável com o nome dos
resíduos da seleção acima
    set name [$Selection get {name}] ;# variável com o nome de cada tipo
atômico da seleção acima
    set Na_ID {} ;# Inicializar o array para os index dos Na+ dentro do poro
    set Mg_ID {} ;# Inicializar o array para os index dos Mg2+ dentro do
poro
    set OW_ID {} ;# Inicializar o array para os index dos oxigênios das
moléculas de água dentro do poro
#### Vértices de cada poro ####
    set p1a(0) [[atomselect top {index 627} frame $i ] get {x y z}]
    set p2a(0) [[atomselect top {index 579} frame $i ] get {x y z}]
    set p3a(0) [[atomselect top {index 672} frame $i ] get {x y z}]
    set p4a(0) [[atomselect top {index 957} frame $i ] get {x y z}]
    set p5a(0) [[atomselect top {index 1050} frame $i ] get {x y z}]
    set p6a(0) [[atomselect top {index 1005} frame $i ] get {x y z}]

```

```
set p1a(1) [[atomselect top {index 607} frame $i ] get {x y z}]
set p2a(1) [[atomselect top {index 532} frame $i ] get {x y z}]
set p3a(1) [[atomselect top {index 567} frame $i ] get {x y z}]
set p4a(1) [[atomselect top {index 1004} frame $i ] get {x y z}]
set p5a(1) [[atomselect top {index 1048} frame $i ] get {x y z}]
set p6a(1) [[atomselect top {index 955} frame $i ] get {x y z}]
set p1a(2) [[atomselect top {index 566} frame $i ] get {x y z}]
set p2a(2) [[atomselect top {index 530} frame $i ] get {x y z}]
set p3a(2) [[atomselect top {index 605} frame $i ] get {x y z}]
set p4a(2) [[atomselect top {index 1019} frame $i ] get {x y z}]
set p5a(2) [[atomselect top {index 1097} frame $i ] get {x y z}]
set p6a(2) [[atomselect top {index 1065} frame $i ] get {x y z}]
set p1a(3) [[atomselect top {index 581} frame $i] get {x y z}]
set p2a(3) [[atomselect top {index 628} frame $i ] get {x y z}]
set p3a(3) [[atomselect top {index 674} frame $i ] get {x y z}]
set p4a(3) [[atomselect top {index 983} frame $i ] get {x y z}]
set p5a(3) [[atomselect top {index 908} frame $i ] get {x y z}]
set p6a(3) [[atomselect top {index 944} frame $i ] get {x y z}]
set p1a(4) [[atomselect top {index 643} frame $i ] get {x y z}]
set p2a(4) [[atomselect top {index 688} frame $i ] get {x y z}]
set p3a(4) [[atomselect top {index 721} frame $i ] get {x y z}]
set p4a(4) [[atomselect top {index 985} frame $i ] get {x y z}]
set p5a(4) [[atomselect top {index 910} frame $i ] get {x y z}]
set p6a(4) [[atomselect top {index 945} frame $i ] get {x y z}]
set p1a(5) [[atomselect top {index 626} frame $i ] get {x y z}]
set p2a(5) [[atomselect top {index 577} frame $i ] get {x y z}]
set p3a(5) [[atomselect top {index 670} frame $i ] get {x y z}]
set p4a(5) [[atomselect top {index 1021} frame $i ] get {x y z}]
set p5a(5) [[atomselect top {index 1099} frame $i ] get {x y z}]
set p6a(5) [[atomselect top {index 1066} frame $i ] get {x y z}]
```

```

set p1a(6) [[atomselect top {index 687} frame $i ] get {x y z}]
set p2a(6) [[atomselect top {index 641} frame $i ] get {x y z}]
set p3a(6) [[atomselect top {index 719} frame $i ] get {x y z}]
set p4a(6) [[atomselect top {index 959} frame $i ] get {x y z}]
set p5a(6) [[atomselect top {index 1052} frame $i ] get {x y z}]
set p6a(6) [[atomselect top {index 1006} frame $i ] get {x y z}]
for {set j 0} {$j <= 6} {incr j} {
    set p1 [lindex $p1a($j) 0]
    set p2 [lindex $p2a($j) 0]
    set p3 [lindex $p3a($j) 0]
    set p4 [lindex $p4a($j) 0]
    set p5 [lindex $p5a($j) 0]
    set p6 [lindex $p6a($j) 0]

    ##### Vetores do primeiro Paralelepipedo #####
    set v1a [vecsub $p2 $p1]
    set v2a [vecsub $p3 $p1]
    set v3a [vecsub $p4 $p1]
    ##### Vetores do segundo Paralelepipedo #####
    set v1b [vecsub $p1 $p2]
    set v2b [vecsub $p3 $p2]
    set v3b [vecsub $p5 $p2]
    ##### Vetores do terceiro Paralelepipedo #####
    set v1c [vecsub $p2 $p3]
    set v2c [vecsub $p1 $p3]
    set v3c [vecsub $p6 $p3]
    ##### Coordenadas dos vetores do 1° Paralelepipedo #####
    lassign $v1a v1aX v1aY v1aZ
    lassign $v2a v2aX v2aY v2aZ
    lassign $v3a v3aX v3aY v3aZ

```

```
##### Coordenadas dos vetores do 2° Paralelepipedo #####
```

```
lassign $v1b v1bX v1bY v1bZ
```

```
lassign $v2b v2bX v2bY v2bZ
```

```
lassign $v3b v3bX v3bY v3bZ
```

```
##### Coordenadas dos vetores do 3° Paralelepipedo #####
```

```
lassign $v1c v1cX v1cY v1cZ
```

```
lassign $v2c v2cX v2cY v2cZ
```

```
lassign $v3c v3cX v3cY v3cZ
```

```
set n 0 ;# Variável de índice para os arrays
```

```
foreach coord [$Selection get {x y z}] {
```

```
##### Subtraindo a coordenada de cada átomo da coordenada do átomo de referência para cada conjunto de vetores #####
```

```
set coord1 [vecsub $coord $p1]
```

```
set coord2 [vecsub $coord $p2]
```

```
set coord3 [vecsub $coord $p3]
```

```
##### Separando as novas coordenadas em variáveis distintas #####
```

```
lassign $coord1 x1 y1 z1
```

```
lassign $coord2 x2 y2 z2
```

```
lassign $coord3 x3 y3 z3
```

```
## Cálculo dos valores de cada escalar para cada paralelepípedo ##
```

```
set a1 [expr ($x1 * $v2aY * $v3aZ - $x1 * $v3aY * $v2aZ - $y1 * $v2aX * $v3aZ + $y1 * $v3aX * $v2aZ + $z1 * $v2aX * $v3aY - $z1 * $v3aX * $v2aY)/($v1aX * $v2aY * $v3aZ - $v1aX * $v3aY * $v2aZ - $v2aX * $v1aY * $v3aZ + $v2aX * $v1aZ * $v3aY + $v1aY * $v3aX * $v2aZ - $v3aX * $v2aY * $v1aZ)]
```

```
set b1 [expr - ($x1 * $v1aY * $v3aZ - $x1 * $v1aZ * $v3aY - $y1 * $v1aX * $v3aZ + $y1 * $v3aX * $v1aZ + $z1 * $v1aX * $v3aY - $z1 * $v1aY * $v3aX)/($v1aX * $v2aY * $v3aZ - $v1aX * $v3aY * $v2aZ - $v2aX * $v1aY * $v3aZ + $v2aX * $v1aZ * $v3aY + $v1aY * $v3aX * $v2aZ - $v3aX * $v2aY * $v1aZ)]
```

set c1 [expr (\$x1 * \$v1aY * \$v2aZ - \$x1 * \$v2aY * \$v1aZ - \$y1 * \$v1aX * \$v2aZ + \$y1 * \$v2aX * \$v1aZ + \$z1 * \$v1aX * \$v2aY - \$z1 * \$v2aX * \$v1aY)/(\$v1aX * \$v2aY * \$v3aZ - \$v1aX * \$v3aY * \$v2aZ - \$v2aX * \$v1aY * \$v3aZ + \$v2aX * \$v1aZ * \$v3aY + \$v1aY * \$v3aX * \$v2aZ - \$v3aX * \$v2aY * \$v1aZ)]

set a2 [expr (\$x2 * \$v2bY * \$v3bZ - \$x2 * \$v3bY * \$v2bZ - \$y2 * \$v2bX * \$v3bZ + \$y2 * \$v3bX * \$v2bZ + \$z2 * \$v2bX * \$v3bY - \$z2 * \$v3bX * \$v2bY)/(\$v1bX * \$v2bY * \$v3bZ - \$v1bX * \$v3bY * \$v2bZ - \$v2bX * \$v1bY * \$v3bZ + \$v2bX * \$v1bZ * \$v3bY + \$v1bY * \$v3bX * \$v2bZ - \$v3bX * \$v2bY * \$v1bZ)]

set b2 [expr - (\$x2 * \$v1bY * \$v3bZ - \$x2 * \$v1bZ * \$v3bY - \$y2 * \$v1bX * \$v3bZ + \$y2 * \$v3bX * \$v1bZ + \$z2 * \$v1bX * \$v3bY - \$z2 * \$v1bY * \$v3bX)/(\$v1bX * \$v2bY * \$v3bZ - \$v1bX * \$v3bY * \$v2bZ - \$v2bX * \$v1bY * \$v3bZ + \$v2bX * \$v1bZ * \$v3bY + \$v1bY * \$v3bX * \$v2bZ - \$v3bX * \$v2bY * \$v1bZ)]

set c2 [expr (\$x2 * \$v1bY * \$v2bZ - \$x2 * \$v2bY * \$v1bZ - \$y2 * \$v1bX * \$v2bZ + \$y2 * \$v2bX * \$v1bZ + \$z2 * \$v1bX * \$v2bY - \$z2 * \$v2bX * \$v1bY)/(\$v1bX * \$v2bY * \$v3bZ - \$v1bX * \$v3bY * \$v2bZ - \$v2bX * \$v1bY * \$v3bZ + \$v2bX * \$v1bZ * \$v3bY + \$v1bY * \$v3bX * \$v2bZ - \$v3bX * \$v2bY * \$v1bZ)]

set a3 [expr (\$x3 * \$v2cY * \$v3cZ - \$x3 * \$v3cY * \$v2cZ - \$y3 * \$v2cX * \$v3cZ + \$y3 * \$v3cX * \$v2cZ + \$z3 * \$v2cX * \$v3cY - \$z3 * \$v3cX * \$v2cY)/(\$v1cX * \$v2cY * \$v3cZ - \$v1cX * \$v3cY * \$v2cZ - \$v2cX * \$v1cY * \$v3cZ + \$v2cX * \$v1cZ * \$v3cY + \$v1cY * \$v3cX * \$v2cZ - \$v3cX * \$v2cY * \$v1cZ)]

set b3 [expr - (\$x3 * \$v1cY * \$v3cZ - \$x3 * \$v1cZ * \$v3cY - \$y3 * \$v1cX * \$v3cZ + \$y3 * \$v3cX * \$v1cZ + \$z3 * \$v1cX * \$v3cY - \$z3 * \$v1cY * \$v3cX)/(\$v1cX * \$v2cY * \$v3cZ - \$v1cX * \$v3cY * \$v2cZ - \$v2cX * \$v1cY * \$v3cZ + \$v2cX * \$v1cZ * \$v3cY + \$v1cY * \$v3cX * \$v2cZ - \$v3cX * \$v2cY * \$v1cZ)]

```

set c3 [expr ($x3 * $v1cY * $v2cZ - $x3 * $v2cY * $v1cZ
- $y3 * $v1cX * $v2cZ + $y3 * $v2cX * $v1cZ + $z3 * $v1cX * $v2cY - $z3
* $v2cX * $v1cY)/($v1cX * $v2cY * $v3cZ - $v1cX * $v3cY * $v2cZ - $v2cX
* $v1cY * $v3cZ + $v2cX * $v1cZ * $v3cY + $v1cY * $v3cX * $v2cZ - $v3cX
* $v2cY * $v1cZ)]

```

Testando se a coordenada do átomo em questão pertence simultaneamente aos 3 paralelepípedos

```

if { $a1 >= 0 && $a1 <= 1 && $b1 >= 0 && $b1 <= 1
&& $c1 >= 0 && $c1 <= 1 && $a2 >= 0 && $a2 <= 1 && $b2 >= 0 &&
$b2 <= 1 && $c2 >= 0 && $c2 <= 1 && $a3 >= 0 && $a3 <= 1 && $b3
>= 0 && $b3 <= 1 && $c3 >= 0 && $c3 <= 1 } {

```

Identificar o tipo atômico da espécie que se encontra dentro do poro e guardar o seu *index* nas variáveis Na_ID, Mg_ID e OW_ID

```

if {[lindex $resname $n] == "NA" } {
    lappend Na_ID [lindex $resid $n]
}
if {[ lindex $resname $n] == "MG" } {
    lappend Mg_ID [lindex $resid $n]
}
if {[ lindex $name $n] == "OW" } {
    lappend OW_ID [lindex $resid $n]
}
}

```

```

set n [expr $n + 1]

```

```

}

```

```

set len_NA [ llength $Na_ID ] ;# Quantidade de Na+

```

```

set len_MG [ llength $Mg_ID ] ;# Quantidade de Mg2+

```

```

set len_Cat [ expr $len_NA + $len_MG ] ;# Quantidade de cátions

```

```

set len_OW [ llength $OW_ID ] ;# Quantidade de moléculas de água

```

```
# Escrever no arquivo counts.txt a quantidade de cátions e moléculas de
# água dentro dos poros em cada frame
    puts $fileId [format "%s %s %s" $i $len_Cat $len_OW]
}
close $fileId ;#Fechar o arquivo counts.txt
```

Apêndice B. Algoritmo para fixar a orientação da estrutura de PHI no espaço.

Nas dinâmicas moleculares, em razão das condições periódicas de contorno, o movimento de translação da estrutura produz *frames* em que a estrutura fica “quebrada”, com alguns vértices dos poros aparecendo em uma aresta da caixa, enquanto os outros vértices aparecendo na aresta oposta (FIGURA B.1). Assim, da forma como o algoritmo acima foi pensado, em uma situação como essa, várias moléculas que estão fora de qualquer poro seriam contabilizadas, como mostra a FIGURA B.1, uma vez que o triângulo formado pelos vértices do poro central (esferas amarelas), não recai sob o poro central, mas em uma região compreendida entre as duas metades da estrutura.

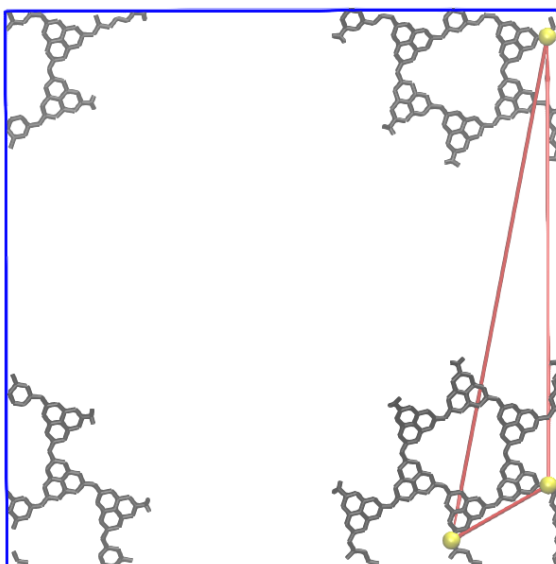


FIGURA B.1 – Representação de um frame da trajetória, em que um vértice do poro central (esferas amarelas) aparece na aresta de cima, enquanto os outros dois vértices aparecem na aresta de baixo. O triângulo laranja representa a região formada por esses 3 vértices.

Isso ocorre, pois, o algoritmo acima não considera as condições periódicas de contorno. Uma forma de resolver esse problema seria replicar a trajetória em todas as direções do espaço, e trabalhar com as coordenadas da réplica central. A outra alternativa, é transladar a estrutura de PHI em cada *frame* para um plano fixo e

centralizado na caixa de simulação. A vantagem desta última, é que ela também reduz o custo computacional na contagem dos cátions e moléculas de água, uma vez que se em todos os frames, o PHI se encontrar, por exemplo, sempre no plano xy , então todas as moléculas de água, cuja coordenada z esteja acima ou abaixo de um certo valor podem ser ignoradas. Este valor para z corresponderá ao limite inferior e superior da espessura da estrutura de PHI com 3 camadas.

Para realizar tal procedimento, primeiramente é necessário transladar algum dos vértices do poro central da camada do meio (pontos G, H e I da FIGURA B.2) para o centro geométrico da caixa de simulação, definido pelas coordenadas (35, 35, 35). Esta primeira etapa é necessária, pois em uma situação como a da FIGURA B.1, o baricentro do poro central não estará sob o centro do poro. Em seguida, o baricentro do poro central, calculado a partir dos 3 nitrogênios dos vértices da camada do meio (pontos G, H e I da FIGURA B.2), é transladado até o centro geométrico da caixa de simulação. Estes mesmos nitrogênios foram escolhidos para se traçar um plano, e alinhar a estrutura ao plano xy . Um quarto nitrogênio paralelo a um desses nitrogênios em uma das camadas externas (ponto A da FIGURA B.2), foi escolhido para fixar a orientação do plano xy em relação ao eixo \hat{z} , ou seja, para desativar a rotação da estrutura em torno deste eixo.

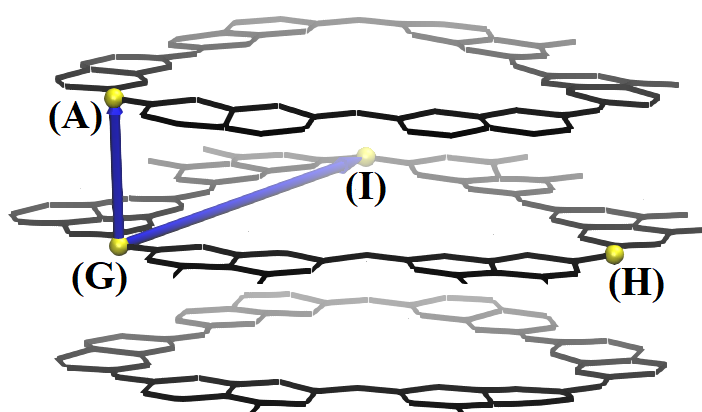


FIGURA B.2 – Vetores (em azul) utilizados para alinhar a estrutura em uma orientação fixa no espaço. As esferas amarelas representam os nitrogênios utilizados para traçar os vetores.

Para transladar o baricentro da estrutura até o centro da caixa, cada coordenada do sistema foi subtraída das coordenadas do baricentro (X_B, Y_B, Z_B), as quais foram calculadas da seguinte forma,

$$X_B = \frac{x_G + x_H + x_I}{3}, \quad Y_B = \frac{y_G + y_H + y_I}{3}, \quad Z_B = \frac{z_G + z_H + z_I}{3}$$

Em seguida, todas as coordenadas foram somadas com as coordenadas do centro geométrico da caixa. Para alinhar a camada interna ao plano xy , os ângulos de Euler (α, β e γ) entre os nitrogênios citados anteriormente foram calculados da seguinte forma,

$$\alpha = \text{atan} \left(\frac{y_I - y_G}{x_I - x_G} \right), \quad \beta = \text{atan} \left(\frac{z_I - z_G}{y_I - y_G} \right), \quad \gamma = \text{atan} \left(\frac{z_A - z_G}{x_A - x_G} \right)$$

Assim, todos os átomos do sistema foram rotacionados em torno do eixo \hat{z} pelo ângulo $\frac{\pi}{2} - \alpha$, e em torno do eixo \hat{x} pelo ângulo $-\beta$, para que deste modo o vetor \overrightarrow{IG} ficasse perpendicular ao eixo \hat{z} e alinhado ao eixo \hat{x} . E por último, o sistema foi rotacionado em torno do eixo \hat{y} pelo ângulo $\gamma - \frac{\pi}{2}$, para que o vetor \overrightarrow{AG} ficasse perpendicular ao eixo \hat{y} .

Após realizar tais rotações, o baricentro teve que novamente ser transladado até o centro geométrico da caixa, pois as rotações fizeram com que este mudasse de posição. Após cada um desses passos, foi utilizado o comando *pbw wrap -all -compound residue* do VMD, para que através das condições periódicas de contorno, os átomos que estavam fora da caixa, fossem readicionados, e a trajetória final contivesse a estrutura de PHI centralizada no centro da caixa, com todos os cátions e moléculas de água dentro de seus poros. Com as estruturas alinhadas ao plano xy e no centro da caixa. O espaço de busca pôde ser reduzido para apenas moléculas de água e cátions cuja coordenada z fosse maior que 29 Å e menor que 41 Å, uma vez que a espessura do sistema de 3 camadas, é de aproximadamente 7,2 Å. Portanto, varrer um intervalo um pouco maior que esse valor, permite com que moléculas de água que não estejam completamente dentro dos poros não sejam desconsideradas.

Código-fonte em TCL

```
##### Mover um átomo de referência para o centro da caixa #####
for {set i 0} {$i <= 10000} {incr i} {
    set coord1 [[atomselect top {index 294} frame $i ] get {x y z}]
    set p1 [lindex $coord1 0]
    set center [vecsub {35 35 35} $p1]
    set all [atomselect top all frame $i]
    $all moveby $center
}
pbc wrap -all ;# Consertar as ligações quebradas usando as condições
periódicas de contorno
##### Mover o baricentro do poro central para o centro da caixa #####
for {set i 0} {$i <= 10000} {incr i} { ;#Calcular o baricentro do poro centro
central em cada frame
    set coord1 [[atomselect top {index 294} frame $i ] get {x y z}]
    set coord2 [[atomselect top {index 201} frame $i ] get {x y z}]
    set coord3 [[atomselect top {index 249} frame $i ] get {x y z}]
    set p1 [lindex $coord1 0]
    set p2 [lindex $coord2 0]
    set p3 [lindex $coord3 0]
    set baricenter [vecadd $p1 $p2 $p3]
    set baricenter [vecscale $baricenter 0.333333333333333]
#Mover o baricentro até o centro geométrico da caixa (35, 35, 35)
    set baricenter [vecsub {35 35 35} $baricenter]
#Transladar todas as coordenadas pelas coordenadas do baricentro centralizado
    set all [atomselect top all frame $i]
    $all moveby $baricenter
}
pbc wrap -all -compound residue ;# Consertar as ligações quebradas
```

Fixar a orientação da folha no espaço, alinhada ao plano xy

```
set pi [expr atan2(0,-1)] ;#Número  $\pi$ 
for {set i 0} {$i <= 10000} {incr i} {
    set coords1 [[atomselect top {index 294} frame $i ] get {x y z}]
    set coords2 [[atomselect top {index 201} frame $i ] get {x y z}]
    set coord1 [lindex $coords1 0]
    set coord2 [lindex $coords2 0]
    set vect [vecsub $coord2 $coord1]
    lassign $vect x_1 y_1 z_1
    set alfa [expr atan2($y_1, $x_1)]
    set alfa [expr 90 - $alfa/$pi*180]
    set all [atomselect top all frame $i]
    $all move [trans z $alfa]
```

Atualizar as coordenadas dos vetores e rotacionar por beta

```
set coords1 [[atomselect top {index 294} frame $i ] get {x y z}]
set coords2 [[atomselect top {index 201} frame $i ] get {x y z}]
set coord1 [lindex $coords1 0]
set coord2 [lindex $coords2 0]
set vect [vecsub $coord2 $coord1]
lassign $vect x_1 y_1 z_1
set beta [expr atan2($z_1, $y_1)]
set beta [expr $beta/$pi*180]
set all [atomselect top all frame $i]
$all move [trans x -$beta]
```

Atualizar as coordenadas dos vetores e rotacionar por gama

```
set coords1 [[atomselect top {index 294} frame $i ] get {x y z}]
set coords2 [[atomselect top {index 957} frame $i ] get {x y z}]
set coord1 [lindex $coords1 0]
set coord2 [lindex $coords2 0]
set vect [vecsub $coord2 $coord1]
```

```

lassign $vect x_1 y_1 z_1
set gama [expr atan2($z_1, $x_1)]
set gama [expr $gama/$pi*180 - 90]
set all [atomselect top all frame $i]
$all move [trans y $gama]
}
## Mover novamente o baricentro do poro central para o centro da caixa ##
for {set i 0} {$i <= 10000} {incr i} { ;#Calcular o baricentro do poro centro
central em cada frame
    set coord1 [[atomselect top {index 294} frame $i ] get {x y z}]
    set coord2 [[atomselect top {index 201} frame $i ] get {x y z}]
    set coord3 [[atomselect top {index 249} frame $i ] get {x y z}]
    set p1 [lindex $coord1 0]
    set p2 [lindex $coord2 0]
    set p3 [lindex $coord3 0]
    set baricenter [vecadd $p1 $p2 $p3]
    set baricenter [vecscale $baricenter 0.3333333333333333]
    #Mover o baricentro até o centro geométrico da caixa (35, 35, 35)
    set baricenter [vecsub {35 35 35} $baricenter]
    #Transladar todas as coordenadas pelas coordenadas do baricentro centralizado
    set all [atomselect top all frame $i]
    $all moveby $baricenter
}
pbc wrap -all -compound residue ;# Consertar as ligações quebradas usando as
condições periódicas de contorno

```