



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DOUTORADO EM QUÍMICA ASSOCIADO UFMA-IFMA  
(DQUIM)**



**ADILSON LUÍS PEREIRA SILVA**

**TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE APLICADA AO ESTUDO  
DA INTERAÇÃO ENTRE NANOGAIOLAS  $B_{12}N_{12}$  PURAS E DOPADAS  
COM COBRE E NÍQUEL COM OS GASES TÓXICOS CO E CNCI**

**São Luís - MA  
2023**

**ADILSON LUÍS PEREIRA SILVA**

**TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE APLICADA AO ESTUDO  
DA INTERAÇÃO ENTRE NANOGAIOLAS  $B_{12}N_{12}$  PURAS E DOPADAS  
COM COBRE E NÍQUEL COM OS GASES TÓXICOS CO E CNCI**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Associativo da Universidade Federal do Maranhão e do Instituto Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Jaldyr de Jesus G. Varela Júnior.

**São Luís - MA  
2023**

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Silva, Adilson Luís Pereira.

Teoria do funcional da densidade aplicada ao estudo da interação entre nanogaiolas B12N12 puras e dopadas com cobre e níquel com os gases tóxicos CO e CNCl / Adilson Luís Pereira Silva. - 2023.

150 f.

Orientador(a): Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação Doutorado em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2023.

1. B12N12 dopada com cobre e níquel. 2. CNCl. 3. CO.  
4. Nanogaiola B12N12. I. Varela Júnior, Jaldyr de Jesus Gomes. II. Título.

**TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE APLICADA AO ESTUDO  
DA INTERAÇÃO ENTRE NANOGAIOLAS B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> PURAS E DOPADAS  
COM COBRE E NÍQUEL COM OS GASES TÓXICOS CO E CNCl**

**ADILSON LUIS PEREIRA SILVA**

**Aprovada em: 20 / 12 / 2023.**

**BANCA EXAMINADORA:**

---

**Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior (Orientador)**  
**Colégio Universitário – UFMA**

---

**Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra**  
**Departamento de Química – UFMA**

---

**Prof. Dr. Flávio Santos Damos**  
**Departamento de Química – UFMA**

---

**Prof. Dr. Edvan Moreira**  
**Departamento de Física – UEMA**

---

**Prof. Dr. Paulo Roberto Garcês Gonçalves Júnior**  
**Instituto Federal do Maranhão – IFMA**

## DEDICATÓRIAS

*A Deus por ter me proporcionado a vida e a possibilidade de estar próximo da conclusão do meu doutoramento em Química.*

*Aos meus amados filhos Ariel Nicolly, Nicollas André e Alexandre Luís que pelo simples fato de estarem vivos e com saúde, motivam-me cada vez mais.*

*À minha querida e insistente mãe Amélia Cecília (em memória) pelo amor, carinho, pela luta em minha criação, pela extrema dedicação, pelo exemplo de vida e por ter sempre acreditado e confiado em mim.*

*À minha tia materna Amélia da Guia (em memória), à minha avó materna Maria Cecília (em memória) e ao meu avô materno Manuel da Guia (em memória) pelo incentivo e ajuda ao longo da minha vida.*

*Ao meu querido e amado irmão Anderson Luís pelo amor e carinho que temos um pelo outro.*

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado à oportunidade de estar aqui neste momento, crescendo e aprendendo.*

*Aos meus familiares: Amélia Cecília, Ariel Nicolly, Nicollas André, Alexandre Luís e Anderson Luís por sempre estarem presentes em minha jornada.*

*Ao amigo e orientador, o Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior, que sem a efetiva participação dele, esse trabalho nunca teria saído do campo das ideias.*

*Aos membros da qualificação pela participação nesta etapa fundamental, bem como pelas contribuições para construção do texto final de tese.*

*Aos professores Gilvan Pereira de Figueredo, José Hilton Gomes Rangel, Odair dos Santos Monteiro, Ana Clécia Santos de Alcântara, Cícero Wellington Brito Bezerra, Adeilton Pereira Maciel, Sirlane Aparecida Abreu Santana, Gilvanda Silva Nunes, Marcelo Moizinho Oliveira, Flávio Santos Damos e Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior por terem contribuído diretamente no desenvolvimento das disciplinas, meus sinceros agradecimentos a estes parceiros.*

*Aos meus amigos Natanael de Sousa Sousa e Augusto Cesar Azevedo Silva pela ajuda e companheirismo ao longo do desenvolvimento deste trabalho.*

*A todos que direta e indiretamente contribuíram para a realização desta tese e a conclusão deste curso de doutorado em Química.*

*Obrigado a todos!*

## RESUMO

Esta tese apresenta um estudo da adsorção de CO e CNCl em superfícies de  $B_{12}N_{12}$  puras e dopadas com cobre e níquel usando cálculos baseados na teoria do funcional da densidade. Primeiramente, a partir da revisão sistemática da literatura, inferiu-se que uma nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  pode interagir seletivamente os gases  $O_3$ ,  $HNO$ ,  $NO$ ,  $CO$ ,  $CNCl$  e  $CNF$ . Já a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  modificada com metal pode interagir com uma gama mais ampla de gases, como  $CO$ ,  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SO_2$ ,  $O_3$ ,  $COCl_2$ ,  $NCCN$  e  $CNCl$ . No entanto, poucos estudos têm discutido os efeitos de gases interferentes presentes na atmosfera e/ou incorporação de diferentes modificações estruturais na nanogaiola. Em segundo lugar, observou-se que: i) o aumento do campo elétrico ( $\vec{EF}$ ) no sentido negativo favoreceu a adsorção do gás CO, enquanto o aumento do  $\vec{EF}$  no sentido positivo favoreceu a dessorção da molécula de CO no  $B_{12}N_{12}$ ; ii) o aumento no  $\vec{EF}$  de -0,514 para +0,514 V/Å, resultou em aumento da sensibilidade, para os funcionais B3LYP e B97D; iii) o funcional com correção de dispersão (B97D) descreveu melhor o sistema  $B_{12}N_{12}$ -CO, em função da aplicação do campo elétrico. Assim, demonstrou-se a capacidade de  $B_{12}N_{12}$  como um sensor para potenciais aplicações na detecção de CO sob um  $\vec{EF}$ . Em terceiro lugar, verificou-se que o desempenho da adsorção do gás é melhorado devido à introdução do átomo de Cu no  $B_{12}N_{12}$ , mas a interação entre CO e nanogaiolas de  $B_{12}N_{11}Cu$ ,  $Cu@B_{12}N_{12}$ ,  $Cu@b_{64}$  e  $Cu@b_{66}$  é forte, limitando as aplicações para a detecção de gases. Particularmente, o sistema  $CuB_{11}N_{12}$  apresenta uma energia de adsorção moderada ( $E_{ads} = -0,6$  eV) e alta sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap} = 81,6\%$ ) em relação ao gás CO, em comparação com outros sistemas modificados. Constatou-se, ainda, que o  $CuB_{11}N_{12}$  apresentou baixo tempo de recuperação (14 ms) e alta seletividade para detecção de CO, configurando-se como um material superior para aplicações envolvendo a detecção seletiva de gás CO. Por fim, observou-se que a molécula de CNCl adsorve quimicamente em todas as nanogaiolas  $MB_{11}N_{12}$  ( $M = Fe-Zn$ ), porém uma interação mais forte ocorreu nas nanogaiolas  $FeB_{11}N_{12}$  e  $CoB_{11}N_{12}$ , uma interação moderada ocorreu nas superfícies  $B_{12}N_{12}$ ,  $NiB_{11}N_{12}$ ,  $CuB_{11}N_{12}$  e  $ZnB_{11}N_{12}$  (doação  $\sigma$  sendo mais eficaz do que retrodoação  $\pi$ ). No entanto, as nanogaiolas  $NiB_{11}N_{12}$  e  $CuB_{11}N_{12}$  apresentaram os maiores valores de  $\Delta E_{gap}$  (79,31% e 87,50%, respectivamente) para a adsorção do gás CNCl. Ademais, com base na análise de desempenho e na comparação com resultados anteriores relatados na literatura, demonstrou-se que as nanogaiolas de  $NiB_{11}N_{12}$  e  $CuB_{11}N_{12}$  constituem-se como materiais superiores para aplicação na detecção do gás tóxico CNCl.

**Palavras-chave:** Nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ .  $B_{12}N_{12}$  dopada com cobre e níquel. CO. CNCl.

## ABSTRACT

This thesis presents a comprehensive study of the adsorption of carbon monoxide (CO) and cyanogen chloride (CNCl) on B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> pristine and copper and nickel-doped surfaces using calculations based on density functional theory. Firstly, from our systematic review of the literature, we infer that a pure B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage can selectively detect O<sub>3</sub>, HNO, NO, CO, CNCl, and CNF gases. In contrast, metal-modified B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage can detect a wider range of gases such as CO, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, COCl<sub>2</sub>, NCCN, and CNCl. However, few studies have discussed the interference effects due to the presence of other gases in the atmosphere and/or the incorporation of different structural modifications into the nanocage. Secondly, we observed that: *i*) the increase in the electric field ( $\overrightarrow{EF}$ ) in the negative direction favored the adsorption of CO gas, while the increase in  $\overrightarrow{EF}$  in the positive direction favored the desorption of the CO molecule on the B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>; *ii*) increase in the  $\overrightarrow{EF}$  resulted in an increase in the sensitivity, for the B3LYP and B97D functionals, from  $-0.514$  to  $+0.514$  V/Å; *iii*) the functional with dispersion correction (B97D) described best system B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>–CO, as a function of the application of the electric field. Demonstrated the capability of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> as a sensor for potential applications in the detection of CO under an  $\overrightarrow{EF}$ . Thirdly, it was found that the gas adsorption performance of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> is improved due to the introduction of the Cu atom, but the interaction between CO and B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Cu, Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, Cu@b<sub>64</sub>, and Cu@b<sub>66</sub> nanocages is strong, limiting applications for gas detection. Particularly, the CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> system shows moderate an adsorption energy ( $E_{ads} = -0.6$  eV) and a high electronic sensitivity ( $\Delta E_{gap} = 81.6\%$ ) toward CO gas, compared to other modified systems. Furthermore, it was found that CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> presented low recovery time (14 ms) and high selectivity for CO detection, setting up as a superior material for applications involving the selective detection of CO gas. Finally, we observed that the CNCl molecule was observed to chemically adsorb on all MB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> (M = Fe–Zn) nanocages, but a stronger interaction occurred on the FeB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> and CoB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> nanocages, a moderate interaction occurred on the B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, NiB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, and ZnB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> surfaces ( $\sigma$ -donation being more effective than  $\pi$ -back-bonding). However, the NiB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> and CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> nanocages showed the highest  $\Delta E_{gap}$  values (79.31% and 87.50%, respectively) for the adsorption of CNCl gas. Furthermore, based on performance analysis and comparison with previous results reported in the literature, it was found that NiB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> and CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> nanocages were superior materials for application in the detection of the CNCl toxic gas.

**Keywords:** B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage. Cu- and Ni-doped B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>. CO. CNCl.



## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 3.1</b> – Estruturas otimizadas do $B_{12}N_{12}$ em nível B97D/6-31G(d,p), com a energia relativa à estrutura mais estável: (A) nanogaiola com anéis pentagonais e hexagonais; (B) folha grafítica; (C) anel; (D) nanogaiola mais estável com anéis tetragonais e hexagonais....                                                                                                                                | 19 |
| <b>Figura 3.2</b> – Fluxograma do processo de seleção dos artigos analisados na revisão sistemática.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 20 |
| <b>Figura 4.1</b> – Procedimento autoconsistente de resolução das equações Kohn-Sham.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 44 |
| <b>Figura 5.1</b> – Estruturas otimizadas para nanogaiolas $B_{12}N_{12}$ isoladas utilizando os funcionais B3LYP (a, b, c) e B97D (d, e, f) na ausência e presença de um campo elétrico externo.....                                                                                                                                                                                                                      | 59 |
| <b>Figura 5.2</b> – Gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ) para a nanogaiola de $B_{12}N_{12}$ vs. campo elétrico externo. Cálculos com os funcionais B3LYP (linha preta $\rightarrow$ ) e B97D (linha azul $\rightarrow$ ).....                                                                                                                                                                                                      | 60 |
| <b>Figura 5.3</b> – Estruturas otimizadas para o complexo $B_{12}N_{12}$ -CO utilizando os funcionais B3LYP (a, b, c) e B97D (d, e, f) na ausência e presença de um campo elétrico externo.....                                                                                                                                                                                                                            | 61 |
| <b>Figura 5.4</b> – Carga de Mulliken ( $Q_{CO}$ ) para o complexo $B_{12}N_{12}$ -CO vs. campo elétrico externo (A) e momento dipolo ( $\vec{\mu}$ ) para o complexo $B_{12}N_{12}$ -CO vs. campo elétrico externo (B). Cálculos com os funcionais B3LYP (linha preta $\rightarrow$ ) e B97D (linha azul $\rightarrow$ ).....                                                                                             | 64 |
| <b>Figura 5.5</b> – Energia do HOMO ( $E_{HOMO}$ ) para o complexo $B_{12}N_{12}$ -CO vs. campo elétrico externo (A) e energia do LUMO ( $E_{LUMO}$ ) para o complexo $B_{12}N_{12}$ -CO vs. campo elétrico externo (B). Cálculos com os funcionais B3LYP (linha preta $\rightarrow$ ) e B97D (linha azul $\rightarrow$ ).....                                                                                             | 65 |
| <b>Figura 5.6</b> – Gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ) para o complexo $B_{12}N_{12}$ -CO vs. campo elétrico (A) e sensibilidade ( $\Delta E_{gap}$ ) para o complexo $B_{12}N_{12}$ -CO vs. campo elétrico externo (B). Cálculos com os funcionais B3LYP (linha preta $\rightarrow$ ) e B97D (linha azul $\rightarrow$ ).....                                                                                                    | 67 |
| <b>Figura 6.1</b> – Estruturas otimizadas das nanogaiolas isoladas $B_{12}N_{12}$ (a), $CuB_{11}N_{12}$ (b), $B_{12}N_{11}Cu$ (c), $Cu@B_{12}N_{12}$ (d), $Cu@b_{64}$ (e) e $Cu@b_{66}$ (f).....                                                                                                                                                                                                                           | 72 |
| <b>Figura 6.2</b> – Estruturas otimizadas dos complexos $B_{12}N_{12}$ -CO (a), $CuB_{11}N_{12}$ -CO (b), $B_{12}N_{11}Cu$ -CO (c), $Cu@B_{12}N_{12}$ -CO (d), $Cu@b_{64}$ -CO (e) e $Cu@b_{66}$ -CO (f).....                                                                                                                                                                                                              | 75 |
| <b>Figura 6.3</b> – Diagramas de densidade de estados (DOS) das nanogaiolas $B_{12}N_{12}$ (a), $CuB_{11}N_{12}$ (c), $B_{12}N_{11}Cu$ (e), $Cu@b_{64}$ (g), $Cu@b_{66}$ (i) e $Cu@B_{12}N_{12}$ (k) isoladas antes e depois da interação com monóxido de carbono ( $B_{12}N_{12}$ -CO (b), $CuB_{11}N_{12}$ -CO (d), $B_{12}N_{11}Cu$ -CO (f), $Cu@b_{64}$ -CO (h), $Cu@b_{66}$ -CO (j) e $Cu@B_{12}N_{12}$ -CO (l))..... | 80 |
| <b>Figura 6.4</b> – Estruturas otimizadas dos sistemas $CuB_{11}N_{12}$ -CH <sub>4</sub> (a), $CuB_{11}N_{12}$ -CO <sub>2</sub> (b), $CuB_{11}N_{12}$ -H <sub>2</sub> (c) e $CuB_{11}N_{12}$ -N <sub>2</sub> O (d).....                                                                                                                                                                                                    | 83 |
| <b>Figura 7.1</b> – Estruturas otimizadas das nanogaiolas isoladas $B_{12}N_{12}$ (a), $FeB_{11}N_{12}$ (b), $CoB_{11}N_{12}$ (c), $NiB_{11}N_{12}$ (d), $CuB_{11}N_{12}$ (e) e $ZnB_{11}N_{12}$ (f).....                                                                                                                                                                                                                  | 89 |
| <b>Figura 7.2</b> – Estruturas otimizadas dos complexos $B_{12}N_{12}$ -CNCl (a), $FeB_{11}N_{12}$ -CNCl (b), $CoB_{11}N_{12}$ -CNCl (c), $NiB_{11}N_{12}$ -CNCl (d), $CuB_{11}N_{12}$ -CNCl (e) e $ZnB_{11}N_{12}$ -CNCl (f).....                                                                                                                                                                                         | 91 |
| <b>Figura 7.3</b> – Curva de correlação entre $\nu_{C-N}$ e $Q_{CT}$ para a interação CNCl com $B_{12}N_{12}$ e $MB_{11}N_{12}$ (M = Fe, Co, Ni, Cu e Zn).....                                                                                                                                                                                                                                                             | 94 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 7.4</b> – Resultados dos mapas MEP e orbitais HOMO e LUMO com e sem molécula de CNCl para todos os sistemas estudados.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 96  |
| <b>Figura 7.5</b> – Diagramas de densidade de estados (DOS) e densidade estados parcial (PDOS) antes da interação com CNCl das nanogaiolas $B_{12}N_{12}$ (a), $FeB_{11}N_{12}$ (c), $CoB_{11}N_{12}$ (e), $NiB_{11}N_{12}$ (g), $CuB_{11}N_{12}$ (i) e $ZnB_{11}N_{12}$ (k), e após a interação com cloreto de cianogênio ( $B_{12}N_{12}$ -CNCl (b), $FeB_{11}N_{12}$ -CNCl (d), $CoB_{11}N_{12}$ -CNCl (f), $NiB_{11}N_{12}$ -CNCl (h), $CuB_{11}N_{12}$ -CNCl (j) e $ZnB_{11}N_{12}$ -CNCl (l))..... | 98  |
| <b>Figura 7.6</b> – Visão esquemática da energia do nível Fermi, função trabalho e níveis HOMO e LUMO de um semiconductor. A energia no vácuo é considerada igual a zero.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 101 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 3.1</b> – Estudos da interação da nanogaiola $B_{12}N_{12}$ pura na detecção de gases tóxicos.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 23 |
| <b>Tabela 3.2</b> – Estudos da interação da nanogaiolas do tipo $X_{12}Y_{12}$ na detecção de gases tóxicos.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 29 |
| <b>Tabela 3.3</b> – Estudos da interação da nanogaiola $B_{12}N_{12}$ modificada na detecção de gases tóxicos.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 33 |
| <b>Tabela 5.1</b> – Energia do HOMO ( $E_{HOMO}$ ), energia LUMO ( $E_{LUMO}$ ) e gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ) para a nanogaiola $B_{12}N_{12}$ isolada usando os funcionais B3LYP e B97D (dados entre parênteses) na ausência e presença de um campo elétrico externo ( $\vec{EF}$ ).....                                                                                                                                                                        | 60 |
| <b>Tabela 5.2</b> – Energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), energia HOMO ( $E_{HOMO}$ ), energia LUMO ( $E_{LUMO}$ ) e gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ), sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ), comprimentos de ligação ( $d_{B-CO}$ ), momento dipolo ( $\vec{\mu}$ ) e carga CO ( $Q_{CO}$ ) para a nanogaiola $B_{12}N_{12}$ usando os funcionais B3LYP e B97D (dados entre parênteses) na ausência e presença de um campo elétrico externo ( $\vec{EF}$ )..... | 63 |
| <b>Tabela 6.1</b> – Os valores calculados de energia coesiva ( $E_{coh}$ ), momento dipolo ( $\vec{\mu}$ ), carga ( $Q_B$ ou $Q_C$ ), energia do HOMO ( $E_{HOMO}$ ), energia do LUMO ( $E_{LUMO}$ ) e gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ) para os sistemas isolados.....                                                                                                                                                                                                | 74 |
| <b>Tabela 6.2</b> – Os valores calculados de energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), momento dipolo ( $\vec{\mu}$ ), comprimento de ligação gaiola-CO ( $d_{gaiola-CO}$ ), comprimento de ligação C-O ( $d_{C-O}$ ), frequência de estiramento C-O ( $\nu_{C-O}$ ), ângulo de ligação ( $\theta$ ) e variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ) para todos os complexos entre CO e as nanogaiolas.....                                                   | 77 |
| <b>Tabela 6.3</b> – Os valores calculados de energia do HOMO ( $E_{HOMO}$ ), energia do LUMO ( $E_{LUMO}$ ) e gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ), sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ) e transferência de carga ( $Q_{CT}$ ) para todos os complexos entre CO e as nanogaiolas.....                                                                                                                                                                            | 79 |
| <b>Tabela 6.4</b> – Os valores calculados do tempo de recuperação ( $\tau$ ) para a adsorção de CO sobre as nanogaiolas $CuB_{11}N_{12}$ usando três frequências tentativa e três temperaturas diferentes....                                                                                                                                                                                                                                                    | 82 |
| <b>Tabela 6.5</b> – Os valores calculados de energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ), sensibilidade ( $S$ ), coeficiente de seletividade ( $\kappa_{CO-int}$ ) e transferência de carga ( $Q_{CT}$ ) para os complexos entre a nanogaiola $CuB_{11}N_{12}$ e os gases CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> O.....                                                                                      | 84 |
| <b>Tabela 6.6</b> – Comparação de diferentes materiais para a detecção de monóxido de carbono.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 85 |
| <b>Tabela 7.1</b> – Valores dos comprimentos de ligação ( $b_{64}$ e $b_{66}$ ) com e sem molécula CNCl....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 90 |
| <b>Tabela 7.2</b> – Os valores das energias do HOMO ( $E_{HOMO}$ ), do LUMO ( $E_{LUMO}$ ), do nível de Fermi ( $E_{FL}$ ), da função trabalho ( $\Phi$ ) e do gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ) para os sistemas isolados.....                                                                                                                                                                                                                                        | 90 |
| <b>Tabela 7.3</b> – Valores calculados de energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), comprimento da ligação nanogaiola-cloreto de cianogênio ( $d_{cage-CNCl}$ ), comprimento da ligação C-N ( $d_{C-N}$ ), frequência de estiramento ( $\nu_{C-N}$ ), ângulo de ligação ( $\theta$ ), transferência de carga ( $Q_{CT}$ ) e tempo de recuperação ( $\tau$ ) para os complexos entre CNCl e as nanogaiolas $B_{12}N_{12}$ e $MB_{11}N_{12}$ .....                        | 92 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabela 7.4</b> – Valores da ordem de ligação de Mayer (MBO) para todos os sistemas estudados com a molécula CNCl.....                                                                                                                                                                                                                                                                     | 95  |
| <b>Tabela 7.5</b> – Os valores calculados das energias do HOMO ( $E_{HOMO}$ ), do LUMO ( $E_{LUMO}$ ), do nível de Fermi ( $E_{FL}$ ), da função trabalho ( $\Phi$ ), do gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ), da sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ) e da função trabalho ( $\Delta\Phi$ ) para os complexos entre a molécula de CNCl e nanogaiolas $B_{12}N_{12}$ e $MB_{11}N_{12}$ ..... | 99  |
| <b>Tabela 7.6</b> – Comparação do desempenho da detecção das nanogaiolas $NiB_{11}N_{12}$ e $CuB_{11}N_{12}$ com outros sensores relatados anteriormente.....                                                                                                                                                                                                                                | 102 |

## LISTA DE SIGLAS

|        |                                                   |
|--------|---------------------------------------------------|
| DFT    | Density Functional Theory                         |
| MP2    | Møller-Plesset Perturbation Theory (second order) |
| HF     | Hartree-Fock                                      |
| BSSE   | Basis Set Superposition Error                     |
| TD-DFT | Time-Dependent Density Functional Theory          |
| LDA    | Local Density Approximation                       |
| GGA    | Generalized Gradient Approximations               |
| vdW    | van der Waals                                     |
| SRB    | Short-Range Basis                                 |
| CP     | Counterpoise Correction                           |
| NPA    | Natural Population Analysis                       |
| HOMO   | Highest Occupied Molecular Orbital                |
| LUMO   | Least Unoccupied Molecular Orbital                |
| CNT    | Carbon Nanotube                                   |
| BNNT   | Boron Nitride Nanotube                            |
| DOS    | Density of States                                 |
| PDOS   | Partial Density of States                         |
| TDOS   | Total Density of States                           |
| CG-MS  | Gas Chromatography – Mass Spectrometry            |
| MEP    | Molecular Electrostatic Potential                 |
| FMO    | Frontier Molecular Orbitals                       |
| MBO    | Mayer Bond Order                                  |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                         |                                                             |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------|
| $\hat{H}$               | Operador Hamiltoniano                                       |
| $\psi$                  | Função de onda                                              |
| $\vec{r}$               | Vetor posição do elétron                                    |
| $\vec{R}$               | Vetor posição do núcleo                                     |
| $\hat{T}$               | Energia cinética                                            |
| $\hat{V}$               | Energia potencial                                           |
| $\nabla^2$              | Operador Laplaciano                                         |
| $e$                     | Carga em elétrons                                           |
| $Z$                     | Número atômico                                              |
| $q$                     | Carga atômica                                               |
| $\rho(\vec{r})$         | Densidade de carga na posição definida pelo vetor $\vec{r}$ |
| $\vec{\mu}$             | Momento de dipolo molecular                                 |
| $\alpha$                | Elétron alfa ( $\uparrow$ )                                 |
| $\beta$                 | Elétron beta ( $\downarrow$ )                               |
| $\overrightarrow{EF}$   | Vetor campo elétrico                                        |
| $\tau$                  | Tempo de recuperação                                        |
| $\sigma$                | Condutividade elétrica                                      |
| $\phi$                  | Função trabalho                                             |
| $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ | Funcional de troca e correlação                             |
| $E_{ads}$               | Energia de adsorção                                         |
| $\Delta E_{gap}$        | Sensibilidade eletrônica                                    |
| $\Delta G_{ads}$        | Energia livre de Gibbs de adsorção                          |
| $k_B$                   | Constante de Boltzmann                                      |
| $Q_{CT}$                | Transferência de carga                                      |
| $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ | Funcional de Hohenberg-Kohn                                 |
| $v_{KS}(\vec{r})$       | Potencial efetivo de Kohn-Sham                              |
| $E_{disp}$              | Energia da correção de dispersão                            |
| $f_{dmp}(R_{ij})$       | Função de amortecimento                                     |
| $E_{coh}$               | Energia coesiva                                             |
| $S$                     | Resposta do sensor                                          |
| $\kappa$                | Coeficiente de seletividade                                 |

## SUMÁRIO

|            |                                                                                                                                  |           |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>   | <b>INTRODUÇÃO.....</b>                                                                                                           | <b>15</b> |
| <b>2</b>   | <b>OBJETIVOS.....</b>                                                                                                            | <b>17</b> |
| <b>2.1</b> | <b>Objetivo Geral.....</b>                                                                                                       | <b>17</b> |
| <b>2.2</b> | <b>Objetivos específicos.....</b>                                                                                                | <b>17</b> |
| <b>3</b>   | <b>B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> COMO SENSOR DE GASES TÓXICOS: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA.....</b>                                   | <b>18</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Introdução.....</b>                                                                                                           | <b>18</b> |
| <b>3.2</b> | <b>Revisão sistemática da literatura.....</b>                                                                                    | <b>21</b> |
| 3.2.1      | B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> como sensor de gás.....                                                                          | 22        |
| 3.2.2      | B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> e outras nanogaiolas como sensores de gás.....                                                   | 28        |
| 3.2.3      | B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> modificado com metais como sensores de gás.....                                                  | 32        |
| <b>4</b>   | <b>TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE: UM REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>                                                             | <b>38</b> |
| <b>4.1</b> | <b>A equação de Schrödinger.....</b>                                                                                             | <b>38</b> |
| <b>4.2</b> | <b>A aproximação de Born-Oppenheimer.....</b>                                                                                    | <b>38</b> |
| <b>4.3</b> | <b>A Teoria do Funcional da Densidade (DFT).....</b>                                                                             | <b>39</b> |
| 4.3.1      | Teoremas de Hohenberg e Kohn.....                                                                                                | 41        |
| 4.3.2      | Método Kohn-Sham.....                                                                                                            | 42        |
| 4.3.3      | O termo de troca e correlação.....                                                                                               | 44        |
| <b>4.4</b> | <b>As correções de dispersão de Grimme.....</b>                                                                                  | <b>46</b> |
| <b>4.5</b> | <b>O Conjunto de Função de Base.....</b>                                                                                         | <b>49</b> |
| <b>4.6</b> | <b>A Correção de Superposição de Funções de Base.....</b>                                                                        | <b>51</b> |
| <b>4.7</b> | <b>Esquemas de cálculos de cargas atômicas parciais.....</b>                                                                     | <b>52</b> |
| 4.7.1      | Cargas de Mulliken.....                                                                                                          | 53        |
| 4.7.2      | Cargas NPA.....                                                                                                                  | 55        |
| <b>5</b>   | <b>INTERAÇÃO DO MONÓXIDO DE CARBONO COM NANOGAIOLA B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> COM E SEM CAMPO ELÉTRICO: UM ESTUDO DFT.....</b> | <b>56</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Introdução.....</b>                                                                                                           | <b>56</b> |
| <b>5.2</b> | <b>Metodologia Computacional.....</b>                                                                                            | <b>57</b> |
| <b>5.3</b> | <b>Resultados e Discussão.....</b>                                                                                               | <b>58</b> |

|            |                                                                                                                                                    |            |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>6</b>   | <b>ESTUDO TEÓRICO-QUÂNTICO DA NANOAIOLA <math>B_{12}N_{12}</math> MODIFICADA COM Cu COMO UM SENSOR QUÍMICO PARA O GÁS MONÓXIDO DE CARBONO.....</b> | <b>68</b>  |
| <b>6.1</b> | <b>Introdução.....</b>                                                                                                                             | <b>68</b>  |
| <b>6.2</b> | <b>Metodologia Computacional.....</b>                                                                                                              | <b>69</b>  |
| <b>6.3</b> | <b>Resultados e Discussão.....</b>                                                                                                                 | <b>71</b>  |
| 6.3.1      | Propriedades estruturais e eletrônicas do $B_{12}N_{12}$ puro e modificado com Cu.....                                                             | 71         |
| 6.3.2      | Propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de $B_{12}N_{12}$ puro e modificado com Cu após adsorção de CO.....                            | 75         |
| <b>7</b>   | <b>NANOAIOLAS <math>MB_{11}N_{12}</math> (M = Fe–Zn) PARA DETECÇÃO DE CLORETO DE CIANOGENIO: UM ESTUDO DE DFT.....</b>                             | <b>86</b>  |
| <b>7.1</b> | <b>Introdução.....</b>                                                                                                                             | <b>86</b>  |
| <b>7.2</b> | <b>Metodologia Computacional.....</b>                                                                                                              | <b>87</b>  |
| <b>7.3</b> | <b>Resultados e Discussão.....</b>                                                                                                                 | <b>89</b>  |
| 7.3.1      | Propriedades estruturais e eletrônicas das nanogaiolas $B_{12}N_{12}$ e $MB_{11}N_{12}$ .....                                                      | 89         |
| 7.3.2      | Propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de sistemas $MB_{11}N_{12}$ –CNCl..                                                            | 91         |
| <b>8</b>   | <b>CONCLUSÃO.....</b>                                                                                                                              | <b>103</b> |
|            | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                                                                                            | <b>106</b> |
|            | <b>APÊNDICE A – LISTA DE ARTIGOS.....</b>                                                                                                          | <b>122</b> |
|            | <b>APÊNDICE B – FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS (<math>U_{MIN}</math> E <math>U_{MAX}</math>) COM E SEM CO.....</b>                                       | <b>124</b> |
|            | <b>APÊNDICE C – FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS (<math>U_{MIN}</math> E <math>U_{MAX}</math>) PARA OS INTERFERENTES.....</b>                              | <b>125</b> |
|            | <b>APÊNDICE D – FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS (<math>U_{MIN}</math> E <math>U_{MAX}</math>) COM E SEM CNCl.....</b>                                     | <b>126</b> |
|            | <b>ANEXO A – CAPA DO ARTIGO DO CAPÍTULO 3 E TERMO DE PERMISSÃO DE USO.....</b>                                                                     | <b>128</b> |
|            | <b>ANEXO B – CAPA DO ARTIGO DO CAPÍTULO 5 E TERMO DE PERMISSÃO DE USO.....</b>                                                                     | <b>135</b> |
|            | <b>ANEXO C – CAPA DO ARTIGO DO CAPÍTULO 6 E TERMO DE PERMISSÃO DE USO.....</b>                                                                     | <b>142</b> |
|            | <b>ANEXO D – CAPA DO ARTIGO DO CAPÍTULO 7 E TERMO DE PERMISSÃO DE USO.....</b>                                                                     | <b>144</b> |



## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de estudos teóricos, em nível da Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory* – DFT), de materiais baseados em nanogaiolas de nitreto de boro, do tipo  $B_{12}N_{12}$ , como elementos de reconhecimento em sensores de gases tóxicos tem atraído o interesse da comunidade científica ao longo dos últimos anos devido ao seu potencial para a detecção seletiva de gases tóxicos, como proposto nesta tese.

Nesse sentido, abordam-se nos capítulos 1 e 2 a introdução geral da tese e os objetivos da pesquisa. Por outro lado, no capítulo 3, apresenta-se uma revisão sistemática sobre o uso das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  na detecção de gases tóxicos. A revisão permitiu verificar que: *i*) o uso do  $B_{12}N_{12}$  como um material para detectar gases é relativamente recente; e, *ii*) foram testados gases, como  $O_3$ ,  $HNO$ ,  $NO$ ,  $CO$ ,  $CNCN$  e  $CNF$ . No entanto, poucos estudos têm discutido os efeitos de interferentes devido à presença de outros gases da atmosfera e/ou incorporação de diferentes modificações estruturais na nanogaiola. Esta lacuna serviu de base para a construção desta tese. Destaca-se que o capítulo 3 foi desenvolvido na disciplina de Redação de Artigos Científicos, sob responsabilidade do Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel e publicado no periódico *Journal of Nanoparticle Research* (Anexo A).

Apresenta-se, no capítulo 4, a fundamentação teórica da DFT, com equações Kohn-Sham, os dois teoremas de Hohenberg e Kohn, o ciclo autoconsistente e as aproximações utilizadas para o funcional de troca e correlação  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Tratou-se, ainda, as correções de dispersão de Grimme, o conjunto de função de base, a correção de sobreposição de funções de base e os esquemas de cálculos de carga atômica parcial. Ressalta-se que esse capítulo vem sendo construído desde a submissão do projeto de tese, por se tratar de um ponto chave no desenvolvimento adequado dos cálculos.

Outro ponto crucial para a qualidade dos dados obtidos nos cálculos, refere-se às correções utilizadas para o funcional de troca e correlação. No capítulo 5, iniciou-se a utilização de funcional com a correção de dispersão, a implementação de tais correções para funcionais usados em DFT tem evoluído consideravelmente nos últimos anos. Os resultados mostram que o funcional com correção de dispersão (B97D) descreveu melhor o sistema  $B_{12}N_{12}$ -CO, em função da aplicação do campo elétrico, já que o funcional B3LYP falha em calcular interações não covalentes do tipo van der Waals. A partir disso, passou-se a utilizar o funcional B97D nos cálculos. Destaca-se que os resultados apresentados neste capítulo também foram publicados no periódico *Journal of Nanoparticle Research* (Anexo B).

No capítulo 6, relata-se um estudo sistemático da modificação do  $B_{12}N_{12}$  com cobre dopado ( $CuB_{11}N_{12}$  e  $B_{12}N_{11}Cu$ ), decorado ( $Cu@b_{64}$  e  $Cu@b_{66}$ ) e encapsulado ( $Cu@B_{12}N_{12}$ ) como elemento de reconhecimento para o desenvolvimento de sensor eletrônico seletivo de monóxido de carbono (CO), utilizando o conjunto funcional/base B97D/6-31G(d,p). Os resultados indicaram que o gás CO foi adsorvido fracamente na nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ . Verificou-se que o desempenho de adsorção do CO foi melhorado devido à introdução do átomo de Cu, mas a interação entre o CO e as nanogaiolas de  $B_{12}N_{11}Cu$ ,  $Cu@B_{12}N_{12}$ ,  $Cu@b_{64}$  e  $Cu@b_{66}$  é forte (ciclo de adsorção-dessorção prolongado), limitando as aplicações como um elemento de reconhecimento para a produção de sensores. No entanto, o sistema  $CuB_{11}N_{12}$  mostrou uma adsorção moderada e sensibilidade eletrônica e seletividade altas em relação ao gás CO, em comparação com outros sistemas modificados. Ressalta-se que a primeira versão dos resultados deste capítulo foi apresentada na disciplina Seminários 2, sob responsabilidade do Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra e posteriormente publicada no periódico *Inorganic Chemistry* (Anexo C).

Os resultados apresentados no capítulo 7 mostram tanto uma mudança de programa computacional (do Gaussian 09 para o Orca 5.0), visando aumentar o repertório em diferentes programas de Química Quântica disponíveis no laboratório, quanto uma evolução de funcional (do B97D para o B97-3c), visando melhorar ainda mais a precisão dos cálculos com relação à energia de adsorção, ao comprimento das ligações e às doações  $\sigma$  e  $\pi$  resultantes das interações entre metais de transição e pequenas moléculas. Observou-se que a molécula de cloreto de cianogênio (CNCl) adsorve quimicamente em todas as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  e  $MB_{11}N_{12}$  ( $M = Fe-Zn$ ), porém uma interação mais forte ocorreu nas nanogaiolas  $FeB_{11}N_{12}$  e  $CoB_{11}N_{12}$ , com uma interação moderada ocorrendo nas superfícies  $B_{12}N_{12}$ ,  $NiB_{11}N_{12}$ ,  $CuB_{11}N_{12}$  e  $ZnB_{11}N_{12}$  (com tempos de recuperação adequados e doação  $\sigma$  sendo mais eficaz do que doação  $\pi$ ). No entanto, as nanogaiolas  $NiB_{11}N_{12}$  e  $CuB_{11}N_{12}$  apresentaram os maiores valores de sensibilidade eletrônica para a adsorção do gás CNCl. Ressalta-se que a análise dos resultados apresentada neste capítulo 7 foi publicada no periódico *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* (Anexo D).

Por fim, no capítulo 8, conclui-se esta tese enfatizando, a partir dos resultados obtidos, o papel crucial que a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ , em função da aplicação de um campo elétrico externo, desempenha para detectar o CO, bem como das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  dopadas com cobre e níquel desempenham para detectar seletivamente os gases tóxicos CO e CNCl.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

A presente tese tem como objetivo geral realizar um estudo teórico das nanogaiolas baseadas em nitreto de boro ( $B_{12}N_{12}$ ) puras e dopadas com Cu e Ni como sensores dos gases tóxicos CO e CNCl. Tais estudos visam elucidar as propriedades geométricas, eletrônicas e frequências vibracionais das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  pura e dopada com cobre e níquel, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) como método de cálculo quântico.

### 2.2 Objetivos específicos

- ❖ Elaborar uma revisão sistemática sobre como as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  puras e modificadas atuam na adsorção de gases tóxicos para aplicações em sensores, visando demonstrar as potenciais aplicações desses sistemas como novos candidatos para uso em aplicações de detecção de gases tóxicos;
- ❖ Estudar como o campo elétrico externo afeta a adsorção de monóxido de carbono (CO) em nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  utilizando dois funcionais (B3LYP e B97D) e o conjunto de base 6-31G(d);
- ❖ Investigar a influência de como diferentes modificações (dopado, decorado e encapsulado) com cobre afetam a interação entre o gás tóxico CO e a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ , com o funcional B97D e o conjunto de base 6-31G(d,p);
- ❖ Avaliar a influência da dopagem com diferentes metais de transição (Fe, Co, Ni, Cu e Zn) na interação entre nanogaiolas  $MB_{11}N_{12}$  e o gás tóxico cloreto de cianogênio (CNCl) para aplicações em sensores, utilizando o funcional B97-3c e o conjunto de base 6-31G(d,p).

### 3 B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> COMO SENSOR DE GASES TÓXICOS: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA

#### 3.1 Introdução

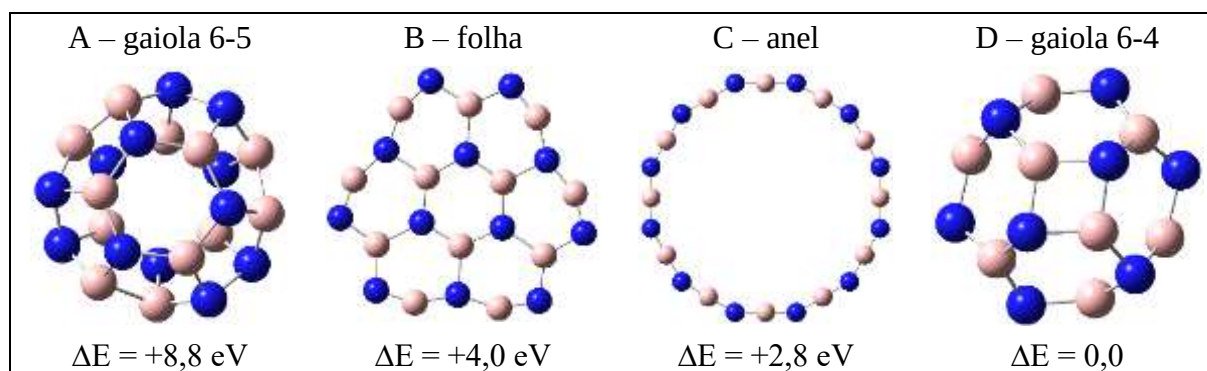
O mundo da nanotecnologia ganhou, na década de 1980, uma nova linha de pesquisa com a descoberta do C<sub>60</sub> [1], estrutura esférica chamada de fulereno. Desde então vários estudos experimentais e/ou teóricos têm sido realizados com o C<sub>60</sub> e com sistemas menores, como o C<sub>24</sub>, para compreender as propriedades ópticas, eletrônicas e possíveis aplicações [2,3]. O avanço nos estudos desta nova família de compostos permitiu aos cientistas o surgimento de novas nanogaiolas (do inglês, *nanocage*) com elementos diferentes do carbono, como as nanogaiolas de nitreto de boro B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, que devido à sua natureza não tóxica, estabilidade térmica e propriedades mecânicas, elétricas e superficiais únicas têm sido estudadas para as mais diversas aplicações [4]. Destaca-se, por exemplo, aplicações em carreamento de fármacos (do inglês, *drug delivery*) [5,6], armazenamento de H<sub>2</sub> [7,8], baterias de lítio e sódio [9,10] e sensores de moléculas tóxicas [11-15].

Assim, as nanogaiolas B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> constituem-se como materiais muito versáteis para aplicação em diversas áreas. Nessa revisão, contudo, a centralidade relaciona-se na aplicação das nanogaiolas como elementos de reconhecimento para sensores de gases tóxicos, tal potencialidade, do ponto de vista teórico, tem despertado intenso interesse da comunidade científica nos últimos anos devido à sua alta sensibilidade e baixo tempo de recuperação. Apesar dessas características alguns gases como o hidrogênio (H<sub>2</sub>), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO) interagem com uma baixa energia de adsorção sobre a superfície de B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> pura, caracterizando uma fraca interação do tipo van der Waals [7,12,16], limitando, assim, as aplicações de nanogaiolas B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> no desenvolvimento de sensores, porém uma forma de contornar essa limitação e ainda aumentar a sensibilidade é a modificação das nanogaiolas com átomos de metais.

Barea *et al.* [17] destacaram a necessidade de cuidados com a liberação antropogênica de gases tóxicos na atmosfera, como CO, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S e SO<sub>2</sub>, pois este é um problema mundial de preocupação constante e crescente. O monóxido de carbono, por exemplo, às vezes denominado “assassino silencioso”, é um gás incolor, inodoro e que se dispersa facilmente em espaços confinados [18]. Nesse contexto, entende-se que o estudo e o desenvolvimento de sensores para detecção de gases tóxicos são urgentes e necessários. A detecção e o controle desses gases em ambientes residenciais e industriais são necessários para evitar problemas de saúde potencialmente graves em humanos.

Uma possibilidade promissora para a detecção de gases tóxicos pode ser baseada no uso de nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$ . Jensen e Toftlund [19] usando níveis de teoria Hartree Fock (HF) e método perturbativo de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2), foram os primeiros a mostrar que das quatro estruturas possíveis para o  $B_{12}N_{12}$  (ver Figura 3.1), a nanogaiola com seis anéis tetragonais e oito hexagonais é a mais estável. Outros estudos teóricos indicaram que a estrutura semelhante ao fulereno de  $(BN)_n$ , com número mágico  $n = 12$ , ou seja,  $B_{12}N_{12}$ , era a estrutura mais estável [20-22]. Oku *et al.* [23], em 2004, sintetizaram e isolaram a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ , confirmando que a estrutura obtida da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  é consistente com os resultados das pesquisas teóricas anteriores [19-21]. Além disso, ressalta-se que esforços significativos foram realizados para a síntese dessas nanogaiolas  $(BN)_n$  [4,24-28]. Recentemente, alguns estudos teóricos têm sido realizados com a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  e tais pesquisas revelam o potencial do  $B_{12}N_{12}$  para aplicação no desenvolvimento de sensores químicos [29-31].

**Figura 3.1** – Estruturas otimizadas do  $B_{12}N_{12}$  em nível B97D/6-31G(d,p), com a energia relativa à estrutura mais estável: (A) nanogaiola com anéis pentagonais e hexagonais; (B) folha grafítica; (C) anel; (D) nanogaiola mais estável com anéis tetragonais e hexagonais.



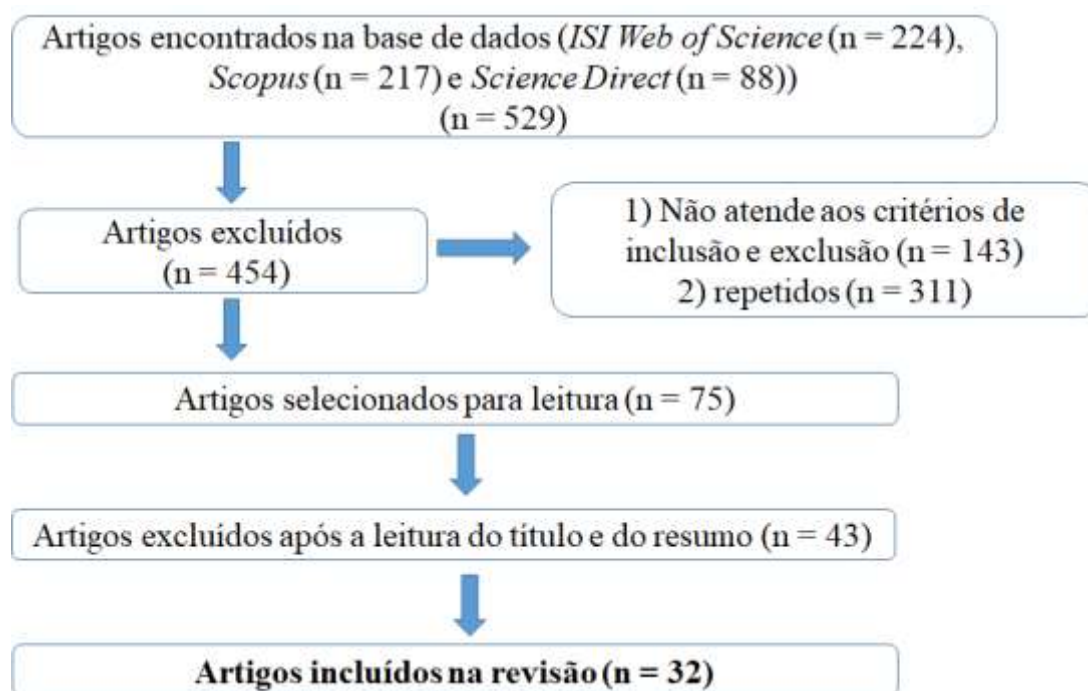
Fonte: Adaptado de Jensen e Toftlund [19].

No entanto, ressalta-se que nenhuma revisão sistemática foi realizada sobre como as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  puras e modificadas atuam na adsorção de gases tóxicos para aplicações em sensores. Notadamente, não há relatos publicados sobre o assunto, e entendemos que dar destaque a esse tema é fundamental para o avanço dessa área no campo da química quântica. Além disso, as informações aqui contidas são relevantes para disseminar o entendimento atual do comportamento da nanogaiola em relação à adsorção de diferentes moléculas gasosas. Assim, o principal objetivo deste capítulo foi o de realizar uma revisão sistemática de artigos sobre nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  puras ou modificadas, visando demonstrar o potencial desses sistemas como novos candidatos para uso em aplicações de detecção de gases tóxicos.

Para alcançar esse objetivo, o material bibliográfico foi coletado nas bases de dados *ISI Web of Science*, *Science Direct* e *Scopus*, usando os seguintes descritores:  $B_{12}N_{12}$ , *sensor*, *DFT study*, *nanocage* e *gas*. A seleção dos artigos foi norteada pelos seguintes critérios de inclusão: artigos originais publicados em periódicos científicos, artigos em inglês e artigos com os descritores supracitados no título, resumo ou palavras-chave. Artigos indisponíveis, repetidos e aqueles que não abordavam o tema da revisão foram excluídos. Após a seleção, os títulos, resumos e palavras-chave foram lidos na íntegra para verificar a adequação dos critérios propostos. Além disso, propôs-se na presente revisão a resolução da seguinte questão-problema: Como as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  puras ou modificadas com metais podem ser utilizadas como sensores de gases tóxicos?

A busca nas três bases de dados após a aplicação dos critérios de inclusão e exclusão resultou em 32 artigos publicados entre 2011 e 2022, conforme mostrado na Figura 3.2. Para facilitar a leitura e a comparação entre os diferentes sistemas, os artigos selecionados e analisados para discussão foram organizados em ano de publicação, gases testados, sensibilidade eletrônica (em %), energia de adsorção (em eV) e conjunto funcional/base. Assim, os estudos selecionados foram categorizados de acordo com a frequência dos temas: (a)  $B_{12}N_{12}$  como sensor de gás, (b)  $B_{12}N_{12}$  e outras nanogaiolas como sensores de gás e (c)  $B_{12}N_{12}$  modificado com metais como sensores de gás.

**Figura 3.2** – Fluxograma do processo de seleção dos artigos analisados na revisão sistemática.



### 3.2 Revisão sistemática da literatura

Inicialmente, ressalta-se que nos 32 (trinta e dois) artigos analisados, os autores optaram por trabalhar com o desenvolvimento de sensores do tipo sorção ou quimiorresistivo [32]. O princípio de operação baseia-se na adsorção de moléculas de gás sobre a superfície das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$ , durante a interação pode existir fluxo eletrônico do gás para o  $B_{12}N_{12}$  ou do  $B_{12}N_{12}$  para a molécula gasosa. Essa mudança afeta as propriedades elétricas do  $B_{12}N_{12}$ , e é essa mudança que permite a detecção dos gases. No que diz respeito às propriedades elétricas, o mais comum nas publicações é utilizar a condutividade elétrica ( $\sigma$ ), a qual relaciona a diminuição do gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ) com o aumento da condutividade, indicando que o sistema fica menos resistivo após a interação do  $B_{12}N_{12}$  com o gás tóxico de interesse. A seguir a expressão que representa a relação entre condutividade elétrica e o  $E_{gap}$  [33,34]:

$$\sigma = AT^{3/2} e^{-E_{gap}/2k_B T}, \quad (3.1)$$

onde  $A$  é uma constante de proporcionalidade (elétron/m<sup>3</sup> K<sup>3/2</sup>),  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $8,62 \times 10^{-5}$  eV K<sup>-1</sup>) e  $T$  é a temperatura termodinâmica (K)

Agora, quanto ao cálculo da sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ), que corresponde à uma forma de representar a resposta do material ao gás, utiliza-se a fórmula abaixo [33]:

$$\Delta E_{gap} = \left[ \frac{E_{gap(nanogaiola-gás)} - E_{gap(nanogaiola)}}{E_{gap(nanogaiola)}} \right] * 100\%, \quad (3.2)$$

onde  $E_{gap(nanogaiola-gás)}$  é o gap HOMO-LUMO do complexo nanogaiola-gás e  $E_{gap(nanogaiola)}$  é o gap HOMO-LUMO da nanogaiola pura ou modificada.

Outro parâmetro importante utilizado pelos autores para determinar a possibilidade de os sistemas serem utilizados como materiais sensíveis na detecção de gases tóxicos, refere-se ao tempo de recuperação. Utilizando a teoria do estado de transição para uma cinética reacional de 1ª ordem, tem-se a equação para o cálculo do tempo de recuperação ( $\tau$ ) [35,36]:

$$\tau = v_0^{-1} e^{-E_{ads}/k_B T}, \quad (3.3)$$

onde  $v_0$  é a frequência tentativa (s<sup>-1</sup>) e outros termos já foram definidos anteriormente. Como a dessorção é o processo inverso da adsorção, assume-se que o valor de  $E_{ads}$  é igual à barreira de energia ( $E_{ativ}$ ) da dessorção. Peng et al. [35] previram que altos valores de  $E_{ads}$  (mais negativos que -1 eV) estão associados a longos tempos de recuperação (maiores que 12h), significando que o uso de nanogaiolas seria limitado pela dessorção de gases tóxicos (adsorção irreversível). Já Kaewmaraya et al. [36] afirmaram que valores adequados de energia adsorção devem estar

entre  $-0,3 \text{ eV} < E_{ads} < -1,0 \text{ eV}$ , com tempos de recuperação na faixa de alguns segundos a umas centenas de segundos para aplicação em sensores.

### 3.2.1 $B_{12}N_{12}$ como sensor de gás

Na Tabela 3.1 estão listados os artigos que versam sobre a utilização da nanogaiola de  $B_{12}N_{12}$  como material utilizado para detecção de gases tóxicos. Os primeiros estudos teóricos, utilizando a teoria do funcional da densidade – DFT, que testaram a potencialidade da nanogaiola de  $B_{12}N_{12}$  como sensor de gases tóxicos foram relatados por Beheshtian e colaboradores [37-39]. No primeiro artigo publicado em 2011 os autores [37] observaram que o monóxido de carbono (CO) adsorvia de forma física sobre a superfície de  $B_{12}N_{12}$ , com uma energia de adsorção igual a  $-0,15 \text{ eV}$  (B3LYP/6-31G\*) ou  $-0,28 \text{ eV}$  (B97D/6-31G\*) e uma transferência de carga ( $Q_{CT}$ ) de  $0,20 |e|$  (B3LYP) e  $0,18 |e|$  (B97D) no sentido  $CO \rightarrow B_{12}N_{12}$ , indicando que a nanogaiola atuou como receptora de carga. Além disso, mostraram que a superfície de  $B_{12}N_{12}$  era sensível ao CO (sensibilidade eletrônica de 33% com o funcional B3LYP e 47% com o funcional B97D), esse resultado chamou atenção da comunidade científica, pois materiais como nanotubos de carbono (CNT) e de nitreto de boro (BNNT) puros [51-54] não eram sensíveis à adsorção de CO. Por fim, concluíram que o  $B_{12}N_{12}$  poderia ser um material promissor para detecção de CO.

No segundo artigo da tríade, os autores mostraram que o  $B_{12}N_{12}$  era sensível para NO [38], com  $\Delta E_{gap} = 53,22\%$ , que é um valor mais alto em comparação ao valor obtido para a nanogaiola  $Al_{12}N_{12}$  ( $\Delta E_{gap} = 36,39\%$  para NO) [55], indicando uma superioridade no uso do  $B_{12}N_{12}$  para detectar o NO. Além disso, mostraram que o  $B_{12}N_{12}$  não era sensível a alguns gases interferentes presentes na atmosfera:  $N_2$  ( $\Delta E_{gap} = 1,54\%$ ),  $H_2$  ( $\Delta E_{gap} = 0,01\%$ ) e  $CH_4$  ( $\Delta E_{gap} = 0,01\%$ ). Destaca-se que o efeito da seletividade ainda é pouco estudado para esses sistemas. Assim como no artigo anterior [37], as energias de adsorção ainda são baixas, porém as energias são ainda menores, pois nesse trabalho os autores [38] não utilizaram a correção do efeito de dispersão (o que deixa o cálculo da  $E_{ads}$  mais impreciso), mas usaram a correção do erro de sobreposição de base (BSSE), que corrige a  $E_{ads}$  considerando o cálculo das espécies precursoras ( $B_{12}N_{12}$  e gás) na geometria do complexo formado ( $B_{12}N_{12}$ –gás). Os autores observaram, ainda, uma proporcionalidade direta entre  $E_{ads}$  e  $Q_{CT}$ , com o sistema  $B_{12}N_{12}$ –NO, apresentando os maiores valores  $E_{ads}$  (mais negativos) e uma  $Q_{CT}$  mais alta, indicando a maior atividade para o gás NO em comparação com os gases interferentes testados.



**Tabela 3.1** – Estudos da interação da nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> pura na detecção de gases tóxicos.

| Gás                   | Sensibilidade<br>( $\Delta E_{gap}$ / %) | $E_{ads}$ / eV                                                 | Funcional /<br>Conjunto de base  | Referência |
|-----------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------|------------|
| CO                    | 33 (B3LYP)<br>47 (B97D)<br>46 (TPSS)     | -0,15 <sup>a</sup><br>-0,28 <sup>a</sup><br>-0,37 <sup>a</sup> | B3LYP, B97D e TPSS /<br>6-31G(d) | [37]       |
| NO                    | 53,22 <sup>b</sup>                       | -0,063 <sup>c</sup>                                            | X3LYP / 6-311+G(d)               | [38]       |
| N <sub>2</sub>        | 1,54 <sup>b</sup>                        | -0,038 <sup>c</sup>                                            |                                  |            |
| H <sub>2</sub>        | 0,01 <sup>b</sup>                        | -0,011 <sup>c</sup>                                            |                                  |            |
| CH <sub>4</sub>       | 0,01 <sup>b</sup>                        | -0,014 <sup>c</sup>                                            |                                  |            |
| NO <sub>2</sub>       | 58                                       | -0,13                                                          | B3LYP / 6-31G(d)                 | [39]       |
| HCN                   | 41,62                                    | -0,36                                                          | PBE / 6-31G(d)                   | [40]       |
| H <sub>2</sub> CO     | 48                                       | -0,59 ( $\Delta G_{ads}$ )                                     | X3LYP / 6-31G(d)                 | [41]       |
| 1 – H <sub>2</sub> CO | 49,12                                    | -0,566 <sup>d</sup>                                            | B3LYP / 6-311++G(d,p)            | [42]       |
| 2 – H <sub>2</sub> CO | 52,63                                    | -0,508 <sup>d</sup>                                            |                                  |            |
| 3 – H <sub>2</sub> CO | 54,68                                    | -0,450 <sup>d</sup>                                            |                                  |            |
| 4 – H <sub>2</sub> CO | 54,82                                    | -0,368 <sup>d</sup>                                            |                                  |            |
| HNO                   | 65,7 (vácuo)<br>60,43 (aquoso)           | -0,65 (vácuo)<br>-0,77 (aquoso)                                | B3LYP / 6-31G(d)                 | [43]       |
| O <sub>3</sub>        | 78 <sup>b</sup>                          | -0,63 <sup>a</sup>                                             | X3LYP / 6-31G(d)                 | [44]       |
| CO                    | 56,1 (10%HF)<br>75,5 (100%HF)            | -0,156 <sup>d</sup> (10%HF)<br>-1,114 <sup>d</sup> (100%HF)    | 10-100% HF /<br>6-31G(d)         | [45]       |
| NH <sub>3</sub>       | 142,59                                   | -1,54                                                          | M06-2X / 6-31++G(d,p)            | [46]       |
| CO                    | 5,87                                     | -0,15                                                          |                                  |            |
| CO <sub>2</sub>       | 14,69                                    | -0,14                                                          |                                  |            |
| H <sub>2</sub> O      | 127,05                                   | -0,87                                                          |                                  |            |

|                 |                           |                                                                |                                              |      |
|-----------------|---------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|------|
| NO <sub>2</sub> | 71,59 (M06-L)             | -0,28 <sup>d</sup>                                             | M06-L, M06, M06-2X e<br>M06-HF /<br>6-31G(d) | [47] |
|                 | 51,98 (M06)               | -0,27 <sup>d</sup>                                             |                                              |      |
|                 | 34,59 (M06-2X)            | -0,32 <sup>d</sup>                                             |                                              |      |
|                 | 35,92 (M06-HF)            | -0,48 <sup>d</sup>                                             |                                              |      |
| CNF             | 17,9                      | -0,251 <sup>c</sup>                                            | B3LYP-D / 6-31G(d)                           | [48] |
| CNCl            | 28,0                      | -0,307 <sup>c</sup>                                            |                                              |      |
| CNBr            | 37,9                      | -0,364 <sup>c</sup>                                            |                                              |      |
| NH <sub>3</sub> | -1.028 / 0 / 1.028 V/Å    | -1.028 / 0 / 1.028 V/Å                                         | B3LYP-D3 / 6-311+G(d)                        | [49] |
|                 | 5 / 2 / 30 (fase gasosa)  | -2.80 / -1.32 / -0.20                                          |                                              |      |
|                 | 11 / 4 / 26 (fase aquosa) | -3.70 / -1.61 / 0.00                                           |                                              |      |
| CO              | -0,514 / 0 / 0,514 V/Å    | -0,514 / 0 / 0,514 V/Å                                         | B3LYP / 6-31G(d)<br>B97D / 6-31G(d)          | [50] |
|                 | 19,12 / 33,06 / 46,74     | -0,601 <sup>a</sup> / -0,150 <sup>a</sup> / 0,024 <sup>a</sup> |                                              |      |
|                 | 30,10 / 46,60 / 61,52     | -0,693 <sup>a</sup> / -0,280 <sup>a</sup> / 0,021 <sup>a</sup> |                                              |      |

<sup>a</sup> Valor calculado sem correção BSSE.

<sup>b</sup> Valor calculado usando os valores de  $E_{gap}$  fornecidos pelos autores.

<sup>c</sup> Valor convertido de kJ/mol para eV.

<sup>d</sup> Valor convertido de kcal/mol para eV.

Fonte: Autoria própria, 2023.

No terceiro artigo os autores testaram o gás  $\text{NO}_2$  e observaram que, para os quatro modos de adsorção, um modo era termodinamicamente instável ( $E_{ads} = 0,59$  eV), enquanto a estrutura mais estável, com uma ligação entre um átomo de oxigênio do  $\text{NO}_2$  e um átomo de boro da nanogaiola de  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ , exibia uma transferência de carga na direção  $\text{B}_{12}\text{N}_{12} \rightarrow \text{NO}_2$ . Isso indicou que, ao contrário do que foi observado para o CO ( $\text{CO} \rightarrow \text{B}_{12}\text{N}_{12}$ ) [37], a nanogaiola atuou, agora, como um doador de carga, ou seja, o  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  pode apresentar-se como receptor de carga [37] ou doador [39], dependendo do gás interagente. Além disso, comparando o desempenho do  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  em relação aos gases  $\text{NO}_2$  e CO, observou-se que a nanogaiola foi mais sensível ao  $\text{NO}_2$  (58%) do que ao CO (33%) e que a nanogaiola  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  é mais sensível ao  $\text{NO}_2$  do que o CNT puro [35].

Já Onori e Liyaghati-Delshad [47] estudaram o efeito do percentual Hartree-Fock (%HF) na sensibilidade do  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  frente ao  $\text{NO}_2$ , e observaram que o  $E_{gap}$  do  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ , a energia de adsorção e a sensibilidade foram afetados pelo aumento do %HF. A variação de 0% (M06-L), 27% (M06), 54% (M06-2X) e 100% (M06-HF) acarretou em um aumento no  $E_{gap}$  de 5,98 até 12,46 eV, ou seja, mais do que o dobro, indicando que o  $E_{gap}$  é sensível à variação do %HF. Tendência similar foi observada para a  $E_{ads}$ , contudo, quando se compara a variação no %HF de 0 até 27, observou-se que a  $E_{ads}$  variou de -0,28 a -0,27 eV (diferença de apenas 0,01 eV). A sensibilidade, por outro lado, diminuiu com o aumento do %HF, variando de 71,59% (M06-L) até 34,59% (M06-2X), revelando variações significativas para altos valores de %HF. Com base nesses resultados os autores concluíram que funcionais com grande %HF (M06-2X e M06-HF) falham em prever as propriedades eletrônicas do sistema.

A esse respeito, Vessally *et al.* [45] observaram que, na interação entre  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  e CO, variando o %HF de 10 a 100% levou a aumentos na sensibilidade eletrônica (de 56,1 para 75,5%), na carga transferida para a nanogaiola (de 0,18 para 0,29 |e|), no  $E_{gap}$  de  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  (de 5,48 a 20,49 eV), na frequência de estiramento C–O (de 2020,5 a 3862,2  $\text{cm}^{-1}$ ) e na energia de adsorção (de -0,156 a -1,114 eV). No entanto, os aumentos foram menos pronunciados quando o %HF variou de 10 a 20%. Assim, os autores concluíram que funcionais com %HF variando entre 10 e 20% são mais precisos para a descrição estrutural, energética e eletrônica do sistema  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ -CO e que funcionais com alta %HF, como M06-2X e M06-HF, superestimam o  $E_{gap}$ , o comprimento da ligação C–O e a frequência de estiramento C–O.

Outra interação testada foi a do formaldeído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) com  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ . Vahabi e Soleymanabadi [41] observaram que a adsorção do  $\text{H}_2\text{CO}$  na superfície de  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  é um processo espontâneo ( $\Delta G < 0$ ), podendo ser de natureza física ( $\Delta G_{ads} = -0,07$  eV e  $Q_{CT} = 0,02$  |e|) ou

química ( $\Delta G_{ads} = -0,59$  eV e  $Q_{CT} = 0,21$  |e|). Constataram, ainda, que a sensibilidade eletrônica foi maior para a quimissorção ( $\Delta E_{gap} = 48\%$ ) em comparação à fisissorção ( $\Delta E_{gap} = 11\%$ ). Além disso, baseado na equação 3.3, observaram que na quimissorção o valor da  $E_{ads}$  não é muito alto e o ciclo adsorção–dessorção não é prolongado viabilizando o reuso como sensor. Já Shakerzadeh [42] observou que uma mudança na concentração não alterou muito a sensibilidade eletrônica, que variou de 50,88% (uma molécula de  $H_2CO$ ) a 45,17% (quatro moléculas de  $H_2CO$ ), mostrando que mesmo em altas concentrações, o  $B_{12}N_{12}$  continua respondendo. No entanto, vale ressaltar que o efeito da concentração foi mais pronunciado para  $E_{ads}$ , que diminuiu de -0,566 (uma molécula de  $H_2CO$ ) para -0,368 eV (quatro moléculas de  $H_2CO$ ), indicando que o aumento da concentração facilita o processo de dessorção.

Os gases  $HNO$ ,  $O_3$  e  $HCN$  também foram testados no processo de adsorção na superfície de  $B_{12}N_{12}$ . Observou-se uma correlação linear entre  $E_{ads}$  e a carga transferida para os quatro possíveis modos de interação do  $HNO$  com o  $B_{12}N_{12}$  [43]. Além disso, os autores mostraram que, em meio aquoso, o sensor era menos sensível, apesar da melhor capacidade de adsorção de  $HNO$ . Para o  $O_3$ , das cinco posições de adsorção testadas [44], duas apresentaram  $E_{ads} > 0$ . Além disso, verificou-se que o fluxo de carga ocorreu da nanogaiola para o ozônio. No entanto, comparando os dois artigos [43,44], fica evidente que o  $B_{12}N_{12}$  foi mais sensível para detecção de  $O_3$  ( $\Delta E_{gap} = 78\%$ ) do que o  $HNO$  ( $\Delta E_{gap} = 65,7\%$ ). No caso do  $HCN$ , das cinco posições testadas, apenas duas foram espontâneas ( $\Delta G_{ads} < 0$ ), estas não apresentaram frequências negativas, sendo que aquela com maior sensibilidade ( $\Delta E_{gap} = 41,62\%$ ), deu-se com a ligação entre B (de  $B_{12}N_{12}$ ) e N (de  $HCN$ ), ainda apresentou a maior variação na função trabalho ( $\Delta\Phi = 41,73\%$ ). Os autores [40] concluíram, com base no valor de sensibilidade, que era possível utilizar a nanogaiola de  $B_{12}N_{12}$  para a detecção de  $HCN$ .

Rostamoghli *et al.* [46] testando diferentes gases, observaram que a amônia adsorve preferencialmente na superfície do  $B_{12}N_{12}$  em comparação aos gases  $CO$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$ . Além disso, mostraram que a detecção da amônia ocorre com uma maior sensibilidade eletrônica comparada aos outros gases testados, mostrando, dessa forma, que a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  detecta seletivamente  $NH_3$  na presença dos gases  $CO$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$ .

Já a detecção seletiva de haletos de cianogênio foi relatada por Vessally *et al.* [48]. Os autores observaram que os haletos de cianogênio reagiram de forma mais eficaz pela interação de seu átomo de nitrogênio com o átomo de boro do  $B_{12}N_{12}$ . Além disso, observaram, também, que a  $E_{ads}$  e o tempo de recuperação variaram na ordem  $CNBr$  (1,43 ms) >  $CNCl$  (0,15 ms) >  $CNF$  (0,02 ms), indicando que tanto a  $E_{ads}$  quanto o tempo de recuperação são

inversamente proporcionais à eletronegatividade do haleto. O mesmo comportamento foi observado para a sensibilidade eletrônica e a transferência de carga do  $B_{12}N_{12}$  para os haletos, com valores de  $\Delta E_{gap}$  de 37,9% (CNBr), 28% (CNCl) e 17,9% (CNF). Com base nesses resultados, os autores concluíram que o  $B_{12}N_{12}$  detecta seletivamente haletos de cianogênio.

O efeito do campo elétrico externo ( $\vec{EF}$ ) na adsorção de  $NH_3$  e  $CO$  na superfície de  $B_{12}N_{12}$  também foi estudado. Badran *et al.* [49], utilizando o nível de cálculo B3LYP/6-31G(d), verificaram que a aplicação de um  $\vec{EF}$  negativo causa um aumento de  $E_{ads}$ , acompanhado de um leve aumento de  $\Delta E_{gap}$ ; no entanto, esse efeito é mais pronunciado para a aplicação de potenciais positivos, variando de 11,0 (-1,028 V/Å) a 26% (+1,028 V/Å), indicando que esse ganho de sensibilidade é acompanhado por uma diminuição de  $E_{ads}$ , o que possibilita a reutilização do  $B_{12}N_{12}$ . Quanto ao efeito do solvente, na presença de campo elétrico igual a +1,028 V/Å, os autores observaram que o  $\Delta E_{gap}$  do sensor diminuiu de 30% no vácuo para 26% em meio aquoso; a mesma tendência foi observada em estudos sobre a interação de  $HNO$  com  $B_{12}N_{12}$  puro [43]. Silva e Varela Júnior [50] testaram os funcionais B3LYP e B97D para a interação do  $CO$  com o  $B_{12}N_{12}$  e observaram que o B97D melhor descreveu o comportamento das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas do sistema  $B_{12}N_{12}-CO$ . Além disso, mostraram que um aumento na intensidade  $\vec{EF}$  causa um aumento no  $\Delta E_{gap}$  de 19,11 (-0,514 V/Å) para 46,74% (+0,514 V/Å) para B3LYP e de 30,10 (-0,514 V/Å) até 61,52% (+0,514 V/Å) para B97D, demonstrando que o  $CO$  pode ser detectado com maior sensibilidade com o aumento do  $\vec{EF}$ . No entanto, comparando os resultados [49,50], observa-se que a nanogaiola é mais sensível ao  $CO$  do que ao  $NH_3$ , o que vai de encontro ao obtido na referência [46]. Uma justificativa para tal diferença relaciona-se ao funcional utilizado por Rostamoghli *et al.* [46], pois o funcional M06-2X falha em prever as propriedades eletrônicas do sistema [45,47].

Por fim, observamos que, dos catorze artigos analisados, dez exploraram a interação da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  com moléculas individuais de gases tóxicos, testando a sensibilidade. Embora os autores tenham testado os gases separadamente, podemos inferir, por exemplo, que a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  pode detectar simultaneamente os gases  $O_3$ ,  $HNO$ ,  $NO$ ,  $CO$ ,  $CNCl$  e  $CNF$ , com base na diferença dos valores de  $\Delta E_{gap}$ . No entanto, em três estudos, os autores examinaram dois ou mais gases para verificar a possibilidade de detecção seletiva de gases [38,46,48]. Dois outros efeitos estudados são a aplicação de um campo elétrico externo [49,50] e a variação da concentração [42]. Nesse sentido, consideramos que mais estudos sobre os efeitos de interferentes (devido à presença de outros gases), da concentração e do campo elétrico devem ser realizados, para melhor elucidar a ação do  $B_{12}N_{12}$  como sensor de gases tóxicos.

### 3.2.2 B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> e outras nanogaiolas como sensores de gás

Na Tabela 3.2 estão listados os artigos que versam sobre a utilização da nanogaiola de B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, bem como outras nanogaiolas como material utilizado para detecção de gases tóxicos. O primeiro artigo incluído sobre o efeito de diferentes nanogaiolas (X<sub>12</sub>Y<sub>12</sub>, com X = B ou Al e Y = N ou P) foi o da interação com amônia (NH<sub>3</sub>). Neste estudo, Peyghan e Soleymanabadi [56] observaram que  $E_{ads}$  foi maior para nanogaiolas à base de alumínio (Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub> e Al<sub>12</sub>P<sub>12</sub>), os autores justificaram pela maior acidez das nanogaiolas contendo Al. Entretanto, o B<sub>12</sub>P<sub>12</sub> embora tenha apresentado a menor energia de adsorção, apresentou a maior sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap} = 8,89\%$ ). Em um estudo semelhante com fosgênio (COCl<sub>2</sub>), Padash *et al.* [60] observaram que a nanogaiola de Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub> apresentou valores maiores para a: (i) energia de adsorção; (ii) transferência de carga do COCl<sub>2</sub> para Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub>; e, (iii) sensibilidade eletrônica. Além disso, os autores descobriram que o efeito da concentração causa um aumento no  $\Delta E_{gap}$ , com exceção do Al<sub>12</sub>P<sub>12</sub>, demonstrando que a condutividade elétrica aumenta muito mais sob alta pressão de gás, favorecendo a detecção de fosgênio.

Noei [58] estudou a interação do gás tóxico SO<sub>2</sub> com as nanogaiolas Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub> e B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> e observou que no sistema Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-SO<sub>2</sub> a adsorção do gás é um processo irreversível ( $E_{ads} = -2,78$  eV e  $\tau \gg 12$ h), enquanto no sistema B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-SO<sub>2</sub> a  $E_{ads}$  é de -0,61 eV (funcional B3LYP-D), com tempo de recuperação de 0,96 ms, o que é viável para aplicação em sensores químicos, pois o ciclo adsorção-dessorção não é prolongado [34-36]. Outro ponto positivo é que a sensibilidade eletrônica do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> é de 29,8%, valor cerca de 10 vezes maior que o obtido com o Al<sub>12</sub>N<sub>12</sub>. Além disso, foi observado que um aumento na concentração de SO<sub>2</sub> foi acompanhado por um aumento significativo no  $\Delta E_{gap}$  de 29,8 (uma molécula de SO<sub>2</sub>) para 80,0% (quatro moléculas de SO<sub>2</sub>).

Baei *et al.* [57] estudaram a interação do óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) com nanogaiolas C<sub>24</sub>, B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> e B<sub>12</sub>P<sub>12</sub> e nanotubos de nitreto de boro (BNNT) na ausência e presença de um campo elétrico externo ( $\vec{EF}$ ). Os autores observaram baixas energias de adsorção para as nanogaiolas C<sub>24</sub> e B<sub>12</sub>P<sub>12</sub> (-0,011 e -0,017 eV, respectivamente), características de interações fracas, do tipo de van der Waals. Além disso, eles observaram que com a aplicação de um  $\vec{EF}$  houve um aumento no  $\Delta E_{gap}$  para B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> e BNNT, mas o sistema BNNT apresentou a maior sensibilidade (58,6%). Assim, concluíram que o BNNT é mais adequado para a detecção de N<sub>2</sub>O na presença de um  $\vec{EF}$ .

**Tabela 3.2** – Estudos da interação da nanogaiolas do tipo  $X_{12}Y_{12}$  na detecção de gases tóxicos.

| Nanogaiola                                                                                                                                                                                                                             | Gás                                    | Sensibilidade<br>( $\Delta E_{gap}$ / %)                                                                                 | $E_{ads}$ / eV                                                                                                                    | Funcional /<br>Conjunto de base                        | Referência |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------|
| Al <sub>12</sub> N <sub>12</sub><br>Al <sub>12</sub> P <sub>12</sub><br>B <sub>12</sub> N <sub>12</sub><br>B <sub>12</sub> P <sub>12</sub>                                                                                             | NH <sub>3</sub>                        | 0,76 <sup>b</sup><br>1,47 <sup>b</sup><br>1,32 <sup>b</sup><br>8,89 <sup>b</sup>                                         | -1,63 <sup>d</sup><br>-1,42 <sup>d</sup><br>-1,29 <sup>d</sup><br>-1,17 <sup>d</sup>                                              | B3LYP-D / 6-31G(d)                                     | [56]       |
| C <sub>24</sub><br>B <sub>12</sub> N <sub>12</sub><br>B <sub>12</sub> P <sub>12</sub><br>BNNT(6.0)                                                                                                                                     | N <sub>2</sub> O                       | B <sub>12</sub> N <sub>12</sub><br>2,34 EF=0<br>34,95 EF≠0<br>BNNT 58,6 EF≠0                                             | B <sub>12</sub> N <sub>12</sub><br>-0,087 <sup>c</sup> (vdW)<br>-0,218 <sup>c</sup><br>BNNT -0,160 <sup>c</sup>                   | B3LYP / 6-31G(d,p)                                     | [57]       |
| Al <sub>12</sub> N <sub>12</sub><br>B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>                                                                                                                                                                    | SO <sub>2</sub>                        | 2,8<br>29,8                                                                                                              | -2,84 <sup>d</sup><br>-0,61 <sup>d</sup>                                                                                          | B3LYP-D / 6-31G(d)                                     | [58]       |
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub><br>B <sub>12</sub> P <sub>12</sub>                                                                                                                                                                     | CH <sub>3</sub> F e CH <sub>3</sub> Cl | 0,87 e 0,29 <sup>b</sup><br>0,54 e 0,27 <sup>b</sup>                                                                     | -0,33 e -0,12 <sup>a,c</sup><br>-0,18 e -0,08 <sup>a,c</sup>                                                                      | B3LYP / 6-31G(d,p)                                     | [59]       |
| Al <sub>12</sub> N <sub>12</sub><br>Al <sub>12</sub> P <sub>12</sub><br>B <sub>12</sub> N <sub>12</sub><br>B <sub>12</sub> P <sub>12</sub>                                                                                             | COCl <sub>2</sub>                      | 13,00<br>1,88<br>11,60<br>0,36                                                                                           | -0,816<br>-0,272<br>-0,272<br>-0,272                                                                                              | M06-2X, B97D e<br>B3LYP/<br>6-311G(d,p)                | [60]       |
| Al <sub>12</sub> N <sub>12</sub><br>Al <sub>12</sub> P <sub>12</sub><br>Be <sub>12</sub> O <sub>12</sub><br>B <sub>12</sub> N <sub>12</sub><br>Si <sub>12</sub> C <sub>12</sub><br>Mg <sub>12</sub> O <sub>12</sub><br>C <sub>24</sub> | HCN<br>CNCl                            | HCN e CNCl<br>0,25 e 0,75<br>0,88 e 0,59<br>21,71 e 23,16<br>28,07 e 27,92<br>4,61 e 4,00<br>2,46 e 28,54<br>1,64 e 1,09 | HCN e CNCl<br>-0,81 e -0,82<br>-0,65 e -0,67<br>-0,60 e -0,58<br>-0,31 e -0,29<br>-0,62 e -0,63<br>-0,57 e -0,57<br>-0,01 e -0,10 | B3LYP-D3 / 6-31G(d)<br>e<br>B3LYP-D3 /<br>6-31++G(d,p) | [61]       |

|                                   | CH <sub>3</sub> F  | CH <sub>3</sub> F / CH <sub>3</sub> Cl / CH <sub>3</sub> Br | CH <sub>3</sub> F / CH <sub>3</sub> Cl / CH <sub>3</sub> Br | B3LYP/<br>Def2-TZVP | [62] |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------|------|
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>   | CH <sub>3</sub> Cl | 0,34 / 0,21 / 2,81 <sup>b</sup>                             | -0,11 / -0,01 / -0,01 <sup>a</sup>                          |                     |      |
| B <sub>12</sub> P <sub>12</sub>   | CH <sub>3</sub> Br | 0,28 / 0,17 / 0,26 <sup>b</sup>                             | -0,04 / -0,03 / -0,03 <sup>a</sup>                          |                     |      |
| B <sub>12</sub> As <sub>12</sub>  |                    | 0,20 / 0,00 / 0,08 <sup>b</sup>                             | -0,08 / -0,07 / -0,07 <sup>a</sup>                          |                     |      |
| Al <sub>12</sub> N <sub>12</sub>  |                    | 1,45 / 0,69 / 0,84 <sup>b</sup>                             | -0,56 / -0,39 / -0,33 <sup>a</sup>                          |                     |      |
| Al <sub>12</sub> P <sub>12</sub>  |                    | 0,06 / 0,04 / 0,03 <sup>b</sup>                             | -0,33 / -0,22 / -0,19 <sup>a</sup>                          |                     |      |
| Al <sub>12</sub> As <sub>12</sub> |                    | 2,20 / 1,61 / 1,35 <sup>b</sup>                             | -0,29 / -0,16 / -0,12 <sup>a</sup>                          |                     |      |
| Ga <sub>12</sub> N <sub>12</sub>  |                    | 0,72 / 0,84 / 0,90 <sup>b</sup>                             | -0,33 / -0,30 / -0,29 <sup>a</sup>                          |                     |      |
| Ga <sub>12</sub> P <sub>12</sub>  |                    | 1,74 / 1,34 / 0,23 <sup>b</sup>                             | -0,14 / -0,11 / -0,02 <sup>a</sup>                          |                     |      |
| Ga <sub>12</sub> As <sub>12</sub> |                    | 0,66 / 1,71 / 0,05 <sup>b</sup>                             | -0,11 / -0,09 / -0,01 <sup>a</sup>                          |                     |      |

<sup>a</sup> Valor calculado sem correção BSSE.

<sup>b</sup> Valor calculado usando os valores de  $E_{gap}$  fornecidos pelos autores.

<sup>c</sup> Valor convertido de kJ mol<sup>-1</sup> para eV.

<sup>d</sup> Valor convertido de kcal mol<sup>-1</sup> para eV.

Fonte: Autoria própria, 2023.



A interação de cianeto de hidrogênio (HCN) e cloreto de cianogênio (CNCl) com sete nanogaiolas diferentes foi estudada por Farrokhpour *et al.* [61], os autores observaram que: (i)  $\text{Al}_{12}\text{N}_{12}$  foi o melhor adsorvente para os gases, porém apresentou baixa sensibilidade para HCN e CNCl; (ii)  $\text{Be}_{12}\text{O}_{12}$  e  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  apresentaram alta sensibilidade aos gases, mas sem a capacidade de diferenciação; (iii)  $\text{Mg}_{12}\text{O}_{12}$  foi capaz de diferenciar HCN ( $\Delta E_{\text{gap}} = 2,46\%$ ) de CNCl ( $\Delta E_{\text{gap}} = 28,54\%$ ), no entanto, não foi adequado para a detecção de CNCl via espectroscopia de absorção molecular; e (iv)  $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$  foi adequado para a construção de um sensor óptico para gases HCN e CNCl, uma vez que seus cálculos TD-DFT previram o surgimento de novos picos entre 400 e 480 nm na região do visível. Os autores concluíram, também, que os resultados obtidos em nível B3LYP-D3 são consistentes, pois estavam de acordo com os dados obtidos utilizando cálculos MP2.

Rad [59] estudou a possibilidade de uso das nanogaiolas  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  e  $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$  como sensores seletivos para os halometanos  $\text{CH}_3\text{Cl}$  e  $\text{CH}_3\text{F}$ . O autor observou, a partir dos cálculos, maior sensibilidade eletrônica, energia de adsorção e transferência de carga para o sistema  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{--CH}_3\text{F}$  em comparação aos outros sistemas e concluiu que a nanogaiola  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  detectou seletivamente  $\text{CH}_3\text{F}$  na presença de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Embora o  $\Delta E_{\text{gap}}$  calculado ( $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{--CH}_3\text{F}$ ) tenha sido de apenas 0,87%, enquanto o  $\Delta E_{\text{gap}}$  ( $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{--CH}_3\text{Cl}$ ) foi de 0,29%, uma variação tão pequena não seria, em nosso entendimento, suficiente para tal conclusão. Já Mohammadi *et al.* [62] realizaram um estudo mais completo da interação entre halometanos  $\text{CH}_3\text{Z}$  ( $\text{Z} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) e nanogaiolas do tipo  $\text{X}_{12}\text{Y}_{12}$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ , e  $\text{Y} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ ). Os autores observaram que, para todas as nanogaiolas, a maior interação ocorreu com o  $\text{CH}_3\text{F}$ , destaca-se que este resultado é semelhante ao obtido por Rad [59]. Além disso, com base na análise das cargas transferidas, observaram que as nanogaiolas  $\text{Al}_{12}\text{N}_{12}$ ,  $\text{Al}_{12}\text{P}_{12}$  e  $\text{Al}_{12}\text{As}_{12}$  eram as mais ativas para a interação com os halometanos, particularmente com o  $\text{CH}_3\text{F}$ .

Por fim, observou-se que, dos sete artigos revisados nesta seção, apenas dois relataram que a nanogaiola  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  poderia detectar efetivamente gases tóxicos. Os resultados, dos artigos analisados, sugerem que a nanogaiola  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  pode detectar individualmente os gases  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , HCN e CNCl. No entanto, só pode detectar seletivamente  $\text{COCl}_2$  e qualquer um dos outros três gases ( $\text{SO}_2$ , HCN ou CNCl) que tenham valores  $\Delta E_{\text{gap}}$  muito próximos, impossibilitando a detecção simultânea. Além disso, infere-se que a nanogaiola  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  não é sensível o suficiente para detectar nem  $\text{NH}_3$  [56] e nem  $\text{N}_2\text{O}$  [57]. Destaca-se que o resultado da baixa sensibilidade do  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  para  $\text{NH}_3$  já fora relatada por Badran *et al.* [49].

### 3.2.3 B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> modificado com metais como sensores de gás

Inicialmente, destaca-se que a nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> pode ser modificada de três formas diferentes: decorada, encapsulada e dopada. No primeiro, a modificação é superficial e não há substituição de átomos, apenas formação de ligações entre o metal (M) e o B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, que podem ocorrer de seis formas diferentes: ligado ao boro (M@B<sub>top</sub>) ou ao nitrogênio (M@N<sub>top</sub>), no topo do anel hexagonal (M@R<sub>6</sub>), no topo do anel tetragonal (M@R<sub>4</sub>), no topo de uma ligação entre dois anéis hexagonais (M@b<sub>66</sub>), ou no topo de uma ligação entre um anel hexagonal e um anel tetragonal (M@b<sub>64</sub>). A segunda modificação envolve o encapsulamento do metal dentro da nanogaiola, não havendo substituição de átomos na nanogaiola. Na terceira modificação, a dopagem ocorre através da substituição do metal por um átomo de boro ou nitrogênio na nanogaiola. Essas modificações são usadas para melhorar as propriedades adsorptivas, espectroscópicas e eletrônicas das nanogaiolas na interação com os gases tóxicos.

Na Tabela 3.3 estão listados os artigos que versam sobre a utilização da nanogaiola de B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> modificada como material utilizado para detecção de gases tóxicos. O primeiro artigo analisado foi publicado em 2015 por Soltani e Javan [63]. Neste estudo, os autores doparam a nanogaiola com Ga, Ge e Mg e observaram um aumento tanto na  $E_{ads}$  do CO quanto na  $\Delta E_{gap}$  da nanogaiola dopada. Além disso, ao testar a adsorção de CO sobre os centros de B, Ga, Ge e Mg das nanogaiolas dopadas, verificaram que a nanogaiola GeB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> apresentou maior sensibilidade com o CO ligado ao átomo de boro, enquanto nas nanogaiolas GaB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> e MgB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, a interação com o maior  $\Delta E_{gap}$  estava com o CO ligado ao átomo de Ga e Mg. No entanto, as maiores sensibilidade, variação da função de trabalho,  $E_{ads}$  e  $Q_{CT}$  foram para o sistema GaB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>-CO, indicando que a nanogaiola GaB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> pode atuar ou como sensor de condutividade ou de função de trabalho para a detecção do gás tóxico CO.

Solimannejad *et al.* [64] estudaram a interação do gás tóxico NCCN (cianogênio) com nanogaiolas dopadas com escândio (ScB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> e B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Sc). Os autores observaram uma melhora significativa na  $E_{ads}$  e na  $\Delta E_{gap}$  das nanogaiolas dopadas com Sc em comparação com aquelas de B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> puro. Além disso, concluíram que o processo de adsorção em B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> era termodinamicamente desfavorável ( $\Delta G_{ads} > 0$ ). Já Rahimi e Zabaradsti [66] estudaram a estrutura ScB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> para a interação com sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S). Observaram que o valor da  $E_{ads}$  do H<sub>2</sub>S no ScB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, não era muito grande para prolongar o processo de dessorção. Embora não tenha havido ganho significativo de sensibilidade (~0,2%), os cálculos TD-DFT revelaram que a nanogaiola ScB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> poderia ser usada como um sensor óptico para H<sub>2</sub>S.

**Tabela 3.3** – Estudos da interação da nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> modificada na detecção de gases tóxicos.

| Nanogaiola                         | Gás                               | Sensibilidade<br>( $\Delta E_{gap}$ / %)             | $E_{ads}$ / eV                                       | Funcional /<br>Conjunto de base       | Referência |
|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------|
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>    | CO                                | 45,80                                                | -0,270                                               | PBE-D / 6-311G(d,p)                   | [63]       |
| GaB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  |                                   | 61,23                                                | -0,657                                               |                                       |            |
| GeB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  |                                   | 46,86                                                | -0,067                                               |                                       |            |
| MgB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  |                                   | 54,14                                                | -0,589                                               |                                       |            |
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>    | NCCN                              | 19,91                                                | -0,07 <sup>c</sup> (vdW)                             | CAM-B3LYP /<br>6-31+G(d)              | [64]       |
| ScB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  |                                   | 29,35                                                | -0,76 <sup>c</sup>                                   |                                       |            |
| B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Sc |                                   | 38,35                                                | -0,58 <sup>c</sup>                                   |                                       |            |
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>    | COCl <sub>2</sub>                 | 18,48                                                | -0,070                                               | B3LYP / 6-31+G(d)                     | [65]       |
| AlB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  |                                   | 45,54                                                | -0,940                                               |                                       |            |
| GaB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  |                                   | 26,52                                                | -0,561                                               |                                       |            |
| B <sub>16</sub> N <sub>16</sub>    |                                   | 10,70                                                | -0,03                                                |                                       |            |
| AlB <sub>15</sub> N <sub>16</sub>  |                                   | 49,37                                                | -0,928                                               |                                       |            |
| GaB <sub>15</sub> N <sub>16</sub>  |                                   | 30,03                                                | -0,530                                               |                                       |            |
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>    | H <sub>2</sub> S                  | 7                                                    | -0,16                                                | B3LYP / 6-31++G(d)                    | [66]       |
| ScB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  |                                   | 7,2                                                  | -0,70                                                |                                       |            |
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>    | O <sub>3</sub><br>SO <sub>2</sub> | O <sub>3</sub> e SO <sub>2</sub>                     | O <sub>3</sub> e SO <sub>2</sub>                     | B3LYP e<br>MPW1PW91/<br>6-311++G(d,p) | [67]       |
| Ni@b <sub>64</sub>                 |                                   | 23,2 e 47,3 <sup>b</sup>                             | -1,44 e -0,14 <sup>a,c</sup>                         |                                       |            |
| Ni@b <sub>66</sub>                 |                                   | 21,8 e 36,9 <sup>b</sup>                             | -3,72 e -1,82 <sup>a,c</sup>                         |                                       |            |
|                                    |                                   | 14,6 e 20,3 <sup>b</sup>                             | -4,19 e -2,84 <sup>a,c</sup>                         |                                       |            |
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>    | NH <sub>3</sub>                   | NH <sub>3</sub> / PH <sub>3</sub> / AsH <sub>3</sub> | NH <sub>3</sub> / PH <sub>3</sub> / AsH <sub>3</sub> | B3LYP-D3 /<br>6-311+G(d)              | [68]       |
| AlB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  | PH <sub>3</sub>                   | 14,4 / 6,83 / 5,20 <sup>b</sup>                      | -1,39 / -0,44 / -0,20                                |                                       |            |
| GaB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  | AsH <sub>3</sub>                  | 13,85 / 19,72 / 19,01 <sup>b</sup>                   | -2,18 / -1,26 / -1,06                                |                                       |            |
| ScB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  |                                   | 25,67 / 31,82 / 25,67 <sup>b</sup>                   | -1,87 / -1,19 / -1,00                                |                                       |            |
|                                    |                                   | 5,52 / 5,53 / 4,37 <sup>b</sup>                      | -1,50 / -0,79 / -0,63                                |                                       |            |

|                                                 |                   |                           |                           |                    |      |
|-------------------------------------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------|------|
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>                 | CNCl              | 37,27 <sup>a</sup>        | -0,45                     | PBE /              | [69] |
| AlB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>               |                   | 4,67 <sup>a</sup>         | -1,38                     | 6-311++G(d,p)      |      |
| MgB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>               |                   | 40,26 <sup>a</sup>        | -1,07                     |                    |      |
| GeB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>               |                   | 55,12 <sup>a</sup>        | -0,51                     |                    |      |
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>                 | H <sub>2</sub> CO | 49,07                     | -0,402                    | B3LYP / 6-31G(d)   | [70] |
| BeB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>               |                   | 20,86                     | -0,981                    |                    |      |
| CB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>                |                   | 21,83                     | -1,219                    |                    |      |
| BeCB <sub>10</sub> N <sub>12</sub>              |                   | 45,64                     | -0,905                    |                    |      |
| Be <sub>2</sub> B <sub>10</sub> N <sub>12</sub> |                   | 22,18                     | -1,138                    |                    |      |
| C <sub>2</sub> B <sub>10</sub> N <sub>12</sub>  |                   | 55,00                     | -0,502                    |                    |      |
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>                 | COCl <sub>2</sub> | 20,61                     | -0,098 <sup>a,c</sup>     | B3LYP / 6-31G(d,p) | [71] |
| Cu@b <sub>66</sub>                              |                   | 8,30                      | -0,017 <sup>a,c</sup>     |                    |      |
| Cu@b <sub>64</sub>                              |                   | 25,24                     | -0,176                    |                    |      |
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>                 | CO                | CO / NO / NH <sub>3</sub> | CO / NO / NH <sub>3</sub> | B3LYP-D3 /         | [72] |
| MnB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>               | NO                | 31,00 / 54,83 / 14,46     | -0,094 / -0,107 / -1,240  | 6-311+G(d)         |      |
| FeB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>               | NH <sub>3</sub>   | 14,73 / 22,51 / 26,60     | -0,510 / -0,740 / -1,463  |                    |      |
|                                                 |                   | 2,87 / 5,87 / 1,93        | -0,760 / -1,013 / -1,323  |                    |      |
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>                 | CO                | 47,0                      | -0,07                     | B97D / 6-31G(d,p)  | [73] |
| CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>               |                   | 81,6                      | -0,60                     |                    |      |
| B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Cu              |                   | 16,7                      | -1,04                     |                    |      |
| Cu@b <sub>64</sub>                              |                   | 35,1                      | -1,23                     |                    |      |
| Cu@b <sub>66</sub>                              |                   | 41,3                      | -1,17                     |                    |      |
| Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>              |                   | 26,2                      | -1,08                     |                    |      |

<sup>a</sup> Valor calculado sem correção BSSE.

<sup>b</sup> Valor calculado usando os valores de  $E_{gap}$  fornecidos pelos autores.

<sup>c</sup> Valor convertido de kJ mol<sup>-1</sup> para eV.

Fonte: Autoria própria, 2023.

Shakerzadeh *et al.* [65] doparam o  $B_{12}N_{12}$  e o  $B_{16}N_{16}$  com alumínio e gálio, e observaram que o processo de dopagem ativou a nanogaiola, ou seja, ocorreu uma diminuição do  $E_{gap}$ , da dureza e consequentemente aumento da reatividade. Em particular, os autores relataram que houve um aumento na capacidade de adsorção de fosgênio, correspondendo a um aumento nas  $E_{ads}$  de  $AlB_{11}N_{12}$  (de -0,02 para -0,94 eV) e  $AlB_{15}N_{16}$  (de -0,07 para -0,93 eV). Vale ressaltar que esse aumento na capacidade adsortiva do material é benéfico para a diferenciação de gases interferentes [34-36], mas esse efeito não foi avaliado pelos autores. O aumento de  $E_{ads}$  foi acompanhado por um aumento da sensibilidade de 9–8% (nanogaiola pura) para 46–50% (Al-dopado), indicando que a dopagem com Al foi mais efetiva para a interação com  $COCl_2$  e mais viável para a produção de sensores.

Em outro estudo, Rad e Ayub [67] decoraram nanogaiolas com níquel ( $Ni@b_{66}$  e  $Ni@b_{64}$ ) para interagir com  $O_3$  e  $SO_2$ . Os autores observaram que a interação com  $O_3$  foi mais efetiva (evidenciada pelos altos valores de  $E_{ads}$ ), com maior transferência de carga da nanogaiola para o ozônio. No entanto, a sensibilidade foi maior para detecção de  $SO_2$ , indicando que a seletividade é a favor do  $SO_2$ . Além disso, observaram que a interação entre  $B_{12}N_{12}$  e  $SO_2$  não é espontânea ( $\Delta G = 25,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e de natureza física, mas é espontânea na superfície decorada com níquel ( $\Delta G = -129,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  para  $Ni@b_{64}$  e  $\Delta G = -219,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  para  $Ni@b_{66}$ ) e de natureza química, indicando que os parâmetros termodinâmicos são afetados na modificação da nanogaiola. Por fim, concluíram que sistemas decorados podem ser utilizados como sensores para detecção dos gases  $O_3$  e  $SO_2$ .

Já Larki *et al.* [68] estudaram a interação de  $NH_3$ ,  $PH_3$  e  $AsH_3$  (hidretos de pnictogênios) nas superfícies de  $B_{12}N_{12}$  puro e modificado por Al, Ga e Sc. Os autores mostraram que o  $ScB_{11}N_{12}$  não aumentou a sensibilidade eletrônica (similar observado para a interação da mesma nanogaiola com  $H_2S$  [66]), apesar do aumento da energia de adsorção, indicando que a modificação da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  não leva necessariamente a melhorias significativas nas propriedades eletrônicas. Por outro lado, as nanogaiolas  $AlB_{11}N_{12}$  e  $GaB_{11}N_{12}$  apresentaram um aumento na  $\Delta E_{gap}$  para  $PH_3$  de 6,83% ( $B_{12}N_{12}$ ), 19,72% ( $AlB_{11}N_{12}$ ) e 31,82% ( $GaB_{11}N_{12}$ ), indicando que a nanogaiola  $GaB_{11}N_{12}$  foi a mais sensível e que poderia ser usada para a detecção de hidretos de pnictogênios.

Azimi e Tazikeh-Lemeski [69] testaram nanogaiolas puras dopadas com Al, Mg e Ge como sensores de CNCl. Os autores observaram que: (i)  $AlB_{11}N_{12}$  apresentou a maior energia de adsorção (-1,38 eV), porém baixa sensibilidade (4,67%) em comparação com  $B_{12}N_{12}$  (37,27%); (ii) o  $MgB_{11}N_{12}$  apresentou melhor capacidade adsortiva que o  $B_{12}N_{12}$ , mas com uma

diferença menor no  $\Delta E_{gap}$  em relação ao  $B_{12}N_{12}$ ; (iii)  $GeB_{11}N_{12}$  apresentou uma energia de adsorção de -0,51 eV e um ganho de sensibilidade em comparação com  $B_{12}N_{12}$  (de 37,27 a 55,12%), mostrando que  $GeB_{11}N_{12}$  é mais sensível para a detecção do CNCl.

A interação do gás  $H_2CO$  com nanogaiolas de  $B_{12}N_{12}$  pura, dopada e co-dopada (com Be e C) foi estudada por Ammar *et al.* [70]. Neste estudo, os autores observaram que as nanogaiolas  $BeB_{11}N_{12}$ ,  $CB_{11}N_{12}$ ,  $BeCB_{10}N_{12}$  e  $Be_2B_{10}N_{12}$  apresentaram menor sensibilidade eletrônica em relação ao  $B_{12}N_{12}$  puro ( $\Delta E_{gap} < 49\%$ ), apesar de um aumento na capacidade de adsorção de  $H_2CO$  nas nanogaiolas dopada e co-dopadas. No entanto, para a nanogaiola  $C_2B_{10}N_{12}$  co-dopada, houve uma ligeira melhora em ambos, com  $E_{ads}$  (de -0,402 para -0,502 eV) e  $\Delta E_{gap}$  (de 49 para 55%), indicando, dessa forma, que a nanogaiola  $C_2B_{10}N_{12}$  foi mais sensível à detecção de formaldeído. Os autores concluíram que as nanogaiolas dopadas e co-dopadas podem ser utilizadas para a detecção e remoção de  $H_2CO$ , porém a conclusão é válida apenas para a nanogaiola  $C_2B_{10}N_{12}$ , mas não é válida para as demais nanogaiolas dopadas e co-dopadas, pois estas não apresentaram melhora na sensibilidade eletrônica.

Hussain *et al.* [71] estudaram a interação do fosgênio com nanogaiolas puras e decoradas com Cu. Os autores observaram apenas duas formas de adsorção do metal na superfície do  $B_{12}N_{12}$ , com  $E_{ads}$  de -2,00 eV para  $Cu@b_{66}$  e -2,06 eV par  $Cu@b_{64}$ . Além disso, observaram que na interação entre  $Cu@b_{66}$  e  $COCl_2$ , houve diminuição da sensibilidade eletrônica em relação ao  $B_{12}N_{12}$  puro (de 20,61 para 8,30%), acompanhada de redução nos valores de  $Q_{CT}$  e  $E_{ads}$ , tornando o sistema menos sensível ao fosgênio. No entanto, com a nanogaiola  $Cu@b_{64}$ , houve um aumento na  $\Delta E_{gap}$  para 25,24% e na  $E_{ads}$  para -0,176 eV (fisissorção). Contudo, esses valores são menores do que aqueles obtidos para  $AlB_{11}N_{12}$  ( $\Delta E_{gap} = 45,54\%$  e  $E_{ads} = -0,94$  eV) [65], indicando que o Al-dopado é mais ativo do que o Cu-decorado para a interação com o gás  $COCl_2$ .

As interações de CO, NO e  $NH_3$  com  $B_{12}N_{12}$ ,  $MnB_{11}N_{12}$  e  $FeB_{11}N_{12}$  foram estudadas por Ammar *et al.* [72]. Os autores observaram que o  $B_{12}N_{12}$  é mais estável do que as nanogaiolas dopadas; portanto, a dopagem envolve gasto de energia e, para compensar esse consumo de energia, deve haver um aumento da sensibilidade eletrônica. Isso não foi observado para a nanogaiola  $FeB_{11}N_{12}$ , pois o valor de  $\Delta E_{gap}$  foi de 7 a 10 vezes menor que os valores obtidos com  $B_{12}N_{12}$  na interação com os três gases. No entanto, houve uma melhora na capacidade adsortiva, que foi mais pronunciada para CO e NO (mudando de adsorção física para química). Finalmente, os autores concluíram que: (i) as mudanças no  $E_{gap}$  e no espectro UV-Vis foram os melhores critérios para justificar o uso de nanogaiolas como sensores e (ii) o

MnB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> apresentou maior sensibilidade eletrônica do que B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> e FeB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>. Porém, com base nos valores calculados, ficou claro que a última conclusão é válida apenas para o NH<sub>3</sub>, pois a  $\Delta E_{gap}$  para esse gás é de 14,46% para B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, enquanto é de 26,6% para MnB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>.

O último artigo analisado neste capítulo corresponde a um estudo inédito de como diferentes modificações (decoradas, dopadas e encapsuladas) do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> influenciam nas propriedades adsorptivas, vibracionais e eletrônicas da interação com o CO, que foi o gás mais utilizado pelos autores que desenvolveram pesquisa com B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>. Silva e Varela Júnior [73] observaram que a dopagem com Cu foi mais efetiva para a produção de materiais sensíveis ao CO, pois a nanogaiola CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> apresentou maior  $\Delta E_{gap}$  e moderada  $E_{ads}$ , o que permitiu o reaproveitamento da nanogaiola no ciclo de adsorção-dessorção, com um tempo de recuperação de 14 ms à temperatura ambiente. Além disso, descobriu-se que o sensor era seletivo para o CO testando CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> com outros gases interferentes, como H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. Por fim, os autores também compararam o desempenho do CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> com diversos sistemas já relatados na literatura (o que não foi realizado nos demais artigos analisados) e mostraram que o material proposto apresentou maior sensibilidade, revelando a viabilidade do uso do CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> como um material promissor para o desenvolvimento de sensor químico e seletivo do gás tóxico CO.

Finalmente, os últimos onze artigos analisados neste capítulo focaram em sistemas decorados com átomos de Ni e Cu [67,71]. Sistemas dopados com outro átomo metálico como Al, Be, Fe, Ga, Ge, Mg, Mn ou Sc foram discutidos em oito artigos [63-66,68-70,72]. Apenas um artigo comparou sistematicamente os efeitos de diferentes modificações (decoradas, dopadas e encapsuladas) [73] em sua potencial capacidade de detectar gases tóxicos. Estudos mostraram que a nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> modificada com metal pode detectar gases como CO, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, COCl<sub>2</sub>, NCCN e CNCl. No entanto, poucos desses estudos envolveram testes de seletividade (efeito da interferência de gases presentes na atmosfera) e nenhum incluiu a aplicação de campo elétrico externo, efeito de concentração de gases tóxicos e umidade, indicando que ainda há possibilidades frutíferas para mais trabalhos com nanogaiolas modificadas com metais.

## 4 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE: UM REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 A equação de Schrödinger

O ponto de partida de toda descrição da Química Quântica de um sistema em estudo está na solução da equação de Schrödinger para determinar de forma precisa as propriedades de sistemas atômicos e moleculares [74,75]. A equação na forma não relativística e independente do tempo para uma distribuição de elétrons e núcleos pode ser escrita de forma geral como:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (4.1)$$

em que  $\psi$  é a função de onda,  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano e  $E$  é o autovalor da energia total do sistema. O Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (4.2)$$

onde temos os operadores, em unidades atômicas (distância em raio de Bôhr e energia em Hartree):

$$\text{Energia cinética dos núcleos} \Rightarrow \hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2;$$

$$\text{Energia cinética dos elétrons} \Rightarrow \hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2;$$

$$\text{Energia potencial devido à repulsão núcleo-núcleo} \Rightarrow \hat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|};$$

$$\text{Energia potencial devido à atração núcleo-elétron} \Rightarrow \hat{V}_{ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|};$$

$$\text{Energia potencial devido à repulsão elétron-elétron} \Rightarrow \hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j < i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$

Em sistemas atômicos, a equação de Schrödinger só possui solução exata para o átomo de hidrogênio. Para átomos polieletrônicos ou moléculas faz-se necessário o uso de métodos aproximados, como a aproximação de Born-Oppenheimer.

### 4.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

A principal aproximação feita no sentido de resolver a equação de Schrödinger consiste na aproximação de Born-Oppenheimer, que permite a separação dos movimentos



nucleares e eletrônicos, simplificando, assim, o tratamento do sistema. De um ponto de vista clássico, a aproximação se fundamenta no fato de os elétrons possuírem uma massa muito menor que a dos prótons, de modo que o movimento eletrônico é muito mais rápido que o nuclear, portanto, considera-se, aproximadamente, que os elétrons se movimentam em um campo fixo formado pelos núcleos.

Na aproximação proposta por Born-Oppenheimer o termo que se refere à energia cinética entre os núcleos pode ser desprezado e o termo que se refere à energia potencial de repulsão núcleo-núcleo se torna constante [74,75]. Simplificando o Hamiltoniano ( $\hat{H}_{BO}$ ), temos a equação:

$$\hat{H}_{BO}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (4.3)$$

Apesar da aproximação de Born-Oppenheimer ter simplificado o operador Hamiltoniano, o termo energia potencial de repulsão elétron-elétron não permite a solução analítica do Hamiltoniano para sistemas multieletrônicos. Para a solução deste problema é preciso recorrer a outras aproximações, como, por exemplo, o método Hartree-Fock e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que são duas vertentes de cálculo que levam a bons resultados, porém baseadas em teorias diferentes [76,77].

O método Hartree-Fock tem seu alicerce baseado na função de onda do sistema o que leva a uma aproximação no termo de correlação eletrônica. Já a Teoria do Funcional da Densidade tem como variável fundamental a densidade eletrônica e sua energia possui uma aproximação no termo de troca e correlação, ressalta-se que nesta tese o foco é na DFT.

### 4.3 A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A primeira tentativa de se utilizar a densidade eletrônica ( $\rho$ ) como variável básica na descrição de um sistema eletrônico ocorreu com Drude no começo do século XX [78], apenas três anos após a descoberta do elétron por Thomson e antes mesmo da formulação da equação de Schrödinger que data de 1925 [79,80]. Drude aplicou a teoria cinética dos gases a um metal, considerando como um gás homogêneo de elétrons, ou seja, como um sistema de partículas independentes e sem interação intereletrônica, no desenvolvimento de sua teoria sobre condução térmica e elétrica. Da mesma forma que na teoria cinética dos gases, as interações entre elétron-elétron e elétron-íon eram desprezadas. Mais tarde, trabalhando de forma independente Thomas em 1927 [81] e Fermi em 1928 [82] utilizando-se de argumentos

estatísticos para aproximar a distribuição de um gás homogêneo de elétrons proporcionaram uma sensível melhora em relação ao modelo de Drude.

Thomas e Fermi [81,82] propuseram um novo esquema baseado na densidade eletrônica dos sistemas,  $(\rho(\vec{r}))$ . Neste modelo, os elétrons ainda são tratados como partículas independentes, mas o formalismo do modelo já contém princípios quânticos, como, por exemplo, o princípio de exclusão de Pauli. Thomas e Fermi desenvolveram o primeiro modelo DFT fundamentado na Mecânica Quântica. Neste modelo, a densidade eletrônica é obtida considerando-se os gases de *férmons*, isto é, um *ensemble* clássico de partículas não interagentes. Assim, para um sistema com  $N$  elétrons ocupando um volume  $V$ , um gás uniforme de elétrons é definido como sendo aquele no qual, no limite quando  $N \rightarrow \infty$  e  $V \rightarrow \infty$ , a densidade eletrônica  $\rho = N/V$  permanece constante. Esta ideia original é notável no sentido em que se substitui a complicada função de onda de  $N$  elétrons pela densidade eletrônica na resolução da equação de Schrödinger.

Apesar deste atrativo proporcionado pelo método Thomas-Fermi, este apresenta algumas falhas [79,80], como, por exemplo: i) a falta de estrutura de níveis de energia, o que significa que a variação periódica em função da mudança de número atômico não pode ser reproduzida; e, ii) não existe uma justificativa física para se considerar a densidade eletrônica como variável básica. Entretanto, mesmo com o limitado sucesso em reproduzir as propriedades dos sistemas reais, o modelo de Thomas-Fermi apresenta elementos essenciais para a formulação da moderna Teoria do Funcional da Densidade, que focaliza a densidade eletrônica como variável fundamental.

Mas, foi somente em 1964 com a publicação dos teoremas de Hohenberg e Kohn [83], que o uso da densidade eletrônica foi legitimado. Nesses teoremas Hohenberg e Kohn fornecem os fundamentos da moderna DFT. Estes dois teoremas mostram que a energia total de um sistema eletrônico é um funcional exato da densidade eletrônica ( $E[\rho(\vec{r})]$ ) e um princípio variacional exato para este funcional. Então, em 1965, Kohn e Sham [84] propuseram uma forma de realizar cálculos usando a DFT, as equações Kohn-Sham.

Assim, a DFT tornou-se, nas últimas décadas, um importante método para o estudo de estrutura eletrônica molecular. Problemas que antes eram tratados por métodos *ab initio* (primeiros princípios) Hartree-Fock e pós Hartree-Fock são, agora, tratados com a DFT, o que possibilita, em alguns casos, resultados com melhor concordância com os dados experimentais disponíveis. Parte deste atrativo da DFT está no fato de que sistemas, de tamanho moderado a

grande ( $N_{\text{átomos}} \geq 20$ ), podem ser estudados, com uma precisão química aceitável [76,77,79,80].

#### 4.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

O primeiro teorema estabelece a densidade eletrônica como variável básica e afirma que “o potencial externo  $[v(\vec{r})]$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $[\rho(\vec{r})]$ ”. A prova deste teorema foi realizada inicialmente para estados não degenerados, mas pode ser estendida a estados degenerados, através da redução ao absurdo (*reductio ad absurdum*) [76,80,83].

Esta afirmação possui consequências de grande alcance. Desde que  $[\rho(\vec{r})]$  determina  $[v(\vec{r})]$ , e trivialmente  $N$ , consequentemente  $[\rho(\vec{r})]$  determina o Hamiltoniano  $[\hat{H}_{BO}]$  e a energia total de um sistema eletrônico, que pode ser escrita, como mostrado abaixo:

$$E \equiv E_v[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})], \quad (4.4)$$

onde  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  representa o funcional de Hohenberg-Kohn, que é universal no sentido em que realmente não depende do potencial externo  $[v(\vec{r})]$ , isto é, depende somente de  $[\rho(\vec{r})]$ . O funcional universal de Hohenberg-Kohn pode ser escrito em função dos funcionais de energia cinética ( $\hat{T}[\rho(\vec{r})]$ ) e do potencial de repulsão elétron-elétron ( $\hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})]$ ), na forma:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})]. \quad (4.5)$$

O termo ( $\hat{V}_{ee}[\rho(\vec{r})]$ ) pode ser separado em dois termos, o clássico que é o operador da repulsão de Coulomb ( $J\rho(\vec{r})$ ) e o não clássico que é o potencial de troca e correlação elétron-elétron ( $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ), agora o funcional pode ser reescrito na forma:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (4.6)$$

O segundo teorema estabelece o princípio variacional da densidade eletrônica e afirma que “a energia do estado fundamental  $E_0$  é mínima para a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  exata” [76,80,83].

Assim, estabeleceu-se que qualquer densidade eletrônica tentativa (ou aproximada)  $\rho'(\vec{r})$ , de modo que se satisfaçam as duas condições abaixo:

$$\rho'(\vec{r}) \geq 0, \quad (4.7)$$

$$\int \rho'(\vec{r})d\vec{r} = N, \quad (4.8)$$

onde  $N$  representa o número de elétrons.

A energia do estado fundamental será sempre menor ou igual à energia total exata do sistema, desta forma, tem-se:

$$E_0 = E_v[\rho(\vec{r})] \leq E_v[\rho'(\vec{r})]. \quad (4.9)$$

De acordo com o princípio variacional e utilizando o funcional universal Hohenberg-Kohn a equação acima é apresentada na seguinte forma:

$$E_0 = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \leq F_{HK}[\rho'(\vec{r})] + \int \rho'(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}. \quad (4.10)$$

Logo, observa-se que a igualdade na equação só ocorre quando a densidade eletrônica tentativa for igual à densidade eletrônica exata, ou seja,  $[\rho'(\vec{r}) = \rho(\vec{r})]$ .

#### 4.3.2 Método Kohn-Sham

Em 1965 Kohn e Sham propuseram uma aproximação para o funcional de Hohenberg-Kohn,  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ , usando como referência um sistema de partículas independentes que não interagem, com densidade eletrônica,  $\rho_s$ , assumidamente igual ao sistema real de partículas interagentes. Kohn e Sham [84] reescreveram a equação do funcional de energia definindo uma nova função universal  $G[\rho(\vec{r})]$ , na forma:

$$E_v[\rho(\vec{r})] = G[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (4.11)$$

em que  $G[\rho(\vec{r})]$  pode ser escrito na forma a seguir:

$$G[\rho(\vec{r})] = \hat{T}_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (4.12)$$

sendo  $\hat{T}_s[\rho(\vec{r})]$  o funcional de energia cinética de um sistema não-interagente. O termo  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  inclui a troca e a correlação mais a energia cinética residual, devido a aproximação utilizada no tratamento das partículas, que é presumivelmente pequena.

Assim, podemos utilizar orbitais de um elétron, para calcular a energia cinética dos elétrons não interagentes:

$$\hat{T}_s[\rho(\vec{r})] = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle, \quad (4.13)$$

onde  $N$  é o número de elétrons,  $\psi$  é a função de onda do sistema e  $\nabla^2$  é o Laplaciano.

Os orbitais são autofunções do Hamiltoniano de Kohn-Sham, que no sistema de elétrons não interagentes, tem-se:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}). \quad (4.14)$$

O potencial efetivo de Kohn-Sham é definido da seguinte forma:

$$v_{KS}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}). \quad (4.15)$$

Já o potencial de troca e correlação pode ser escrito, como:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (4.16)$$

A densidade eletrônica é definida da seguinte forma:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (4.17)$$

Logo, os orbitais Kohn-Sham,  $\psi_{KS}$ , são obtidos a partir da equação de Schrödinger monoelétrica, utilizando a equação abaixo:

$$\hat{H}_{KS}\psi_{KS} = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\vec{r})\right)\psi_{KS} = \varepsilon_{KS}\psi_{KS}, \quad (4.18)$$

em que  $\varepsilon_{KS}$  corresponde às energias dos orbitais Kohn-Sham. A energia total ( $E$ ) do sistema pode ser calculada pela expressão:

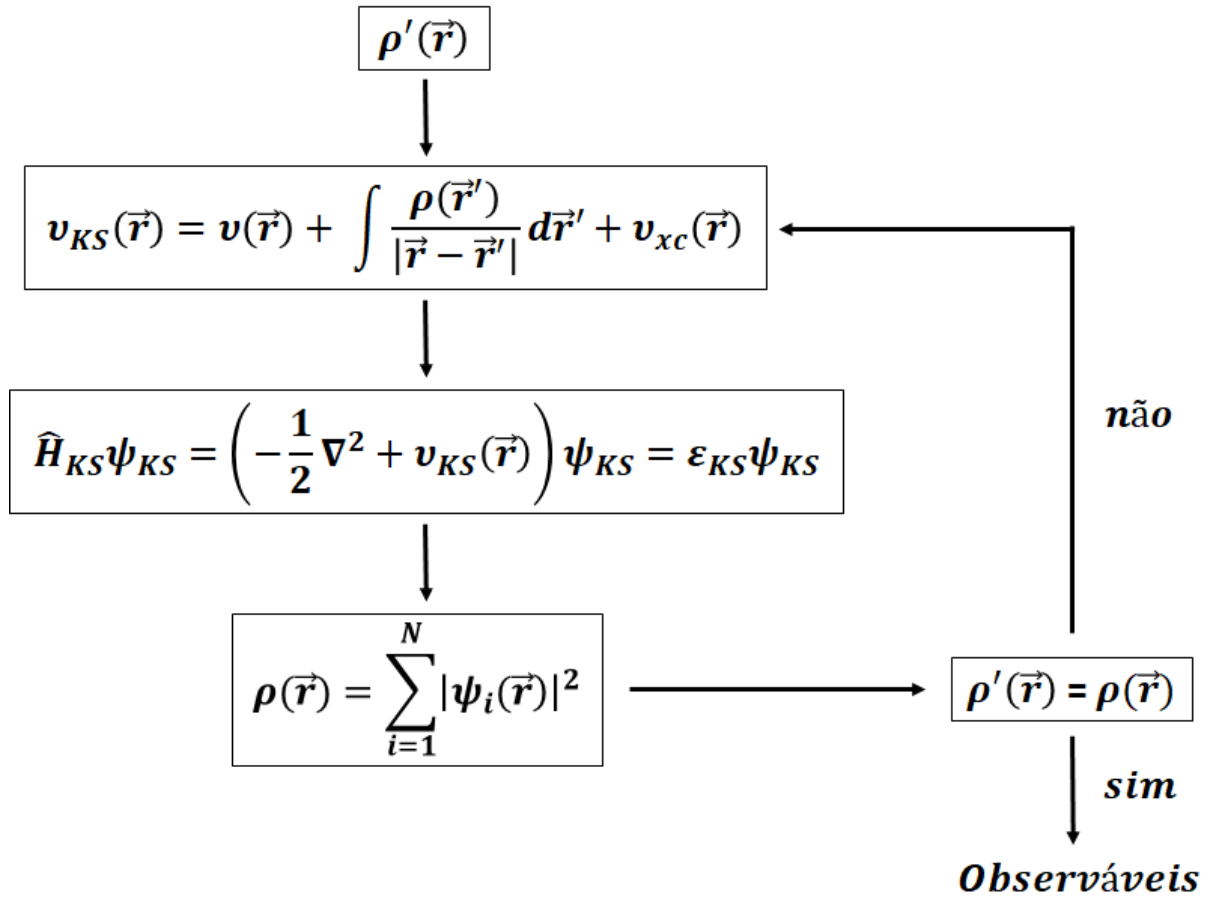
$$E = \sum \varepsilon_{KS} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \int v_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (4.19)$$

Dessa forma, como  $v_{KS}(\vec{r})$  depende de  $\rho(\vec{r})$ , de acordo com o 1º Teorema de Hohenberg e Kohn, as equações Kohn-Sham [84] devem ser resolvidas pelo método autoconsistente. Na Figura 4.1 é mostrado o procedimento autoconsistente de Kohn-Sham, o processo começa com a densidade eletrônica tentativa  $\rho'(\vec{r})$ , em seguida obtém-se o potencial efetivo de Kohn-Sham ( $v_{KS}(\vec{r})$ ), pela equação 4.15, e depois encontra-se uma nova densidade  $\rho(\vec{r})$  aplicando a equação de Schrödinger monoelétrica (equação 4.18) para encontrar orbitais Kohn-Sham,  $\psi_{KS}$ , e pela equação 4.17, até que se chegue em  $\rho'(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$  para uma dada tolerância previamente estabelecida. Quando essa condição for atingida, temos de acordo com o 2º Teorema de Hohenberg e Kohn, em que esta densidade eletrônica minimiza a energia e consequentemente o problema será resolvido, calcula-se a energia total do sistema e todos os outros observáveis, que são grandezas com significado físico.

Desta forma, na DFT, as equações Kohn-Sham, assim como o método Hartree-Fock, a solução dar-se-á através de um procedimento autoconsistente (vide Figura 4.1) e a qualidade dos resultados depende fortemente da escolha do funcional  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , que ainda não se conhece a sua formulação exata. Além disso, na Teoria do Funcional da Densidade, similar

ao método Hartree-Fock, torna-se necessário utilizar funções de base para a descrição das funções de onda (no método Hartree-Fock) e dos orbitais Kohn-Sham (na DFT) de um elétron para a resolução da equação de Schrödinger, assim como na escolha de  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , a qualidade dos resultados também dependerá da escolha adequada das funções de base [74,85].

**Figura 4.1** – Procedimento autoconsistente de resolução das equações Kohn-Sham.



Fonte: Adaptado de Vianna, Fazzio e Canuto [76].

#### 4.3.3 O termo de troca e correlação

A DFT é, em princípio, uma teoria exata, uma vez que as equações Kohn-Sham incorporam totalmente os efeitos da correlação eletrônica (troca e correlação) e a solução delas equivalem, formalmente, a resolução exata do problema variacional da DFT. Entretanto, na prática algumas aproximações surgem quando é preciso expressar o funcional de troca e correlação. Embora os teoremas de Hohenberg-Kohn garantam a existência do funcional de troca e correlação como um funcional da densidade eletrônica, a sua forma explícita ainda não é conhecida.

A primeira e mais simples aproximação foi proposta por Kohn e Sham em 1965 e é conhecida como Aproximação Local da Densidade (do inglês, *Local Density Approximation* – LDA). Neste modelo o funcional de troca e correlação é estimado localmente a partir do funcional de troca e correlação de um gás homogêneo de elétrons de densidade  $\rho(\vec{r})$  no ponto  $\vec{r}$  é assumida como sendo igual à energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade.

A energia de troca e correlação pode ser escrita como [77,80]:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cong E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (4.20)$$

onde  $\varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})]$  é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo e densidade  $\rho(\vec{r})$ . Esta energia por partícula é medida como a probabilidade  $\rho(\vec{r})$  de encontrar um elétron nesta posição no espaço.

Entretanto, devemos atentar para o fato de que o sistema utilizado na LDA, do gás homogêneo de elétrons, está longe de qualquer situação realística em átomos e moléculas, os quais são caracterizados por variações bruscas na densidade eletrônica. A razão da utilização deste modelo na DFT dá-se que este é o único sistema em que conhecemos a forma dos potenciais de troca e correlação exatamente, ou com bastante precisão. Mas, em sistemas como átomos e moléculas que possuem densidades inhomogêneas, a LDA apresenta resultados razoáveis, contudo a precisão química ainda não foi alcançada [85,86].

Posteriormente, para melhorar os resultados do modelo LDA, foi proposta a Aproximação de Gradiente Generalizado (do inglês, *Generalized Gradient Approximations* – GGA), que utiliza não apenas a informação sobre a densidade local,  $\rho(\vec{r})$ , mas também informações do gradiente de densidade eletrônica,  $\nabla\rho(\vec{r})$ , de forma a levar em consideração a heterogeneidade da densidade eletrônica real, que pode ser expressa na forma genérica por:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cong E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (4.21)$$

As diferentes formas para o termo  $f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$  definem os diferentes funcionais de troca e correlação,  $E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]$ , na aproximação GGA [77,80].

Existem várias propostas reportadas na literatura para o funcional  $E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]$ , como, por exemplo, as baseadas nos trabalhos desenvolvidos por: Perdew (P86) [87], Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [88], Becke (B88 e B97) [89,90] e Lee, Yang e Parr (LYP) [91].

Outra aproximação utiliza-se o termo de troca exato do método Hartree-Fock misturado com a aproximação GGA ( $E_{xc}^{Hibrido} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_{xc}^{GGA}$ ). A forma como esta mistura das duas aproximações é realizada dá origem ao conjunto de funcionais híbridos. Cabe

frisar que o fato de a DFT ser considerada puramente *ab initio* dependerá do funcional de troca e correlação utilizado nos cálculos [76]. Além disso, destaca-se que dentre funcionais híbridos, o B3LYP [92], com 20% de contribuição HF, é o mais popular em Química [93-95] e foi utilizado no capítulo 5. O funcional híbrido B3LYP é definido da seguinte forma:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP}, \quad (4.22)$$

onde  $E_x^{LSDA}$  é o funcional de troca baseado no método do gás uniforme de elétrons, com o efeito de spin,  $E_x^{HF}$  é o termo de troca de Hartree-Fock,  $E_x^{B88}$  é o funcional de Becke,  $E_c^{VWN}$  é o funcional de correlação de Vosko-Wilk-Nusair e  $E_c^{LYP}$  é o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr. Os valores das constantes são:  $a_0 = 0,20$ ,  $a_x = 0,72$  e  $a_c = 0,81$  [75].

Contudo, cabe ressaltar que os funcionais híbridos, assim como os GGA, descrevem bem as ligações químicas, mas falham na descrição de interações fracas, como as forças de van der Waals (vdW). Tal fato deve-se a não consideração da formação de dipolos instantâneos, decorrente das flutuações randômicas da densidade eletrônica, causadas pelo movimento correlacionado dos elétrons, que é um fenômeno quântico. Nesse sentido, existem duas soluções possíveis para inclusão do efeito da dispersão: a) desenvolvimento de funcionais que já incluam a correlação não local [96,97] e b) aplicar as correções de van der Waals aos funcionais GGA e Híbrido, como DFT-D [98], DFT-D2 [99] e DFT-D3 [100]. A diferença entre as duas metodologias de correção está no custo computacional, sendo a segunda mais vantajosa. Grimme e colaboradores [101], mesmo assim, em 2018 lançaram uma versão melhorada do B97D [99], incluindo a correção D3 com um baixo custo computacional, que é o funcional B97-3c, para tornar os cálculos de energias de adsorção, comprimentos de ligação covalente e doações  $\sigma$  e  $\pi$  na interação entre metais de transição e pequenas moléculas ainda mais precisos.

#### 4.4 As correções de dispersão de Grimme

Nas primeiras correções de dispersão, Grimme [98,99] propôs que a inclusão das forças de van der Waals seria realizada pelo ajuste parametrizado com a interpolação de resultados experimentais. Destaca-se que, nesse método de correção, a parcela referente à energia de dispersão não afeta diretamente a densidade eletrônica dos sistemas. Desse modo, a energia total corrigida ( $E_{DFT-D}$ ) é resultante da soma da energia total de Kohn-Sham ( $E_{KS}$ ) e a energia da correção de dispersão ( $E_{disp}$ ), de acordo com a equação a seguir:

$$E_{DFT-D} = E_{KS} + E_{disp}, \quad (4.23)$$



sendo que a energia de dispersão é dada pela equação [99]:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}), \quad (4.24)$$

onde  $s_6$  é um fator de escala global que depende unicamente do funcional de troca e correlação,  $N_{at}$  é o número de átomos no sistema e  $C_6^{ij}$  é o coeficiente de dispersão para o par de átomos  $ij$ , que é calculado pela equação:

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j}. \quad (4.25)$$

Grimme [102] obteve o valor do coeficiente  $C_6$  para um dado elemento usando resultados de potenciais de ionização atômica ( $I_P$ ) e de polarizabilidades dipolares estáticas ( $\alpha$ ), a partir de cálculos empregando DFT-PBE0, segundo a relação  $C_6^a = 0,05 N I_P^a \alpha^a$ , sendo  $N = 2, 10, 18, 36$  e  $54$  para os átomos das linhas 1-5 da tabela periódica, respectivamente.

Continuando, temos a distância interatômica  $R_{ij}$  e a função de amortecimento  $f_{dmp}(R_{ij})$ , que é dada por:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d \left( \frac{R_{ij}}{R_r} - 1 \right)}}, \quad (4.26)$$

sendo que  $R_r$  corresponde à soma dos raios atômicos de vdW e  $d$  um parâmetro que controla a distância de amortecimento. Ressalta-se que para evitar certas singularidades para pequenos valores de  $R_{ij}$ , esta função garante tanto que a energia de dispersão decaia rapidamente a zero para distâncias curtas quanto que reproduz o comportamento assintótico do potencial de vdW. A metodologia descrita refere-se à correção D2, que corresponde a uma evolução da correção DFT-D [98], e foi utilizada nos capítulos 5 e 6 com o funcional B97D [99].

No entanto, com o intuito de melhorar ainda mais a acurácia e aumentar o alcance de aplicabilidade da correção de dispersão, Grimme e colaboradores [100] apresentaram a correção DFT-D3. A nova versão mantém a mesma estrutura para o cálculo da energia total ( $E_{DFT-D3} = E_{KS-DFT} + E_{disp}$ ). Contudo, a diferença está no particionamento da energia de dispersão, que agora é resultante da soma das contribuições das interações entre dois ( $E^{(2)}$ ) e três corpos ( $E^{(3)}$ ), ou seja:

$$E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)}. \quad (4.27)$$

As contribuições de dois corpos são calculadas pela equação a seguir:

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}), \quad (4.28)$$

onde os somatórios representam a soma de todos os pares de átomos no sistema,  $s_n$  é fator de escala global que depende do funcional utilizado,  $r_{AB}^n$  é a distância internuclear e  $C_n^{AB}$  denota o coeficiente de dispersão médio (isotrópico) de enésima ordem ( $n = 6, 8, 10, \dots$ ) para o par de átomos  $AB$ , que é calculado a partir da equação de Casimir-Polder:

$$C_6^{AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha^A(i\omega) \alpha^B(i\omega) d\omega, \quad (4.29)$$

sendo que  $\alpha(i\omega)$  corresponde à polarizabilidade de dipolo média para uma frequência imaginária  $\omega$ . Vale ressaltar que os coeficientes de ordens maiores são calculados recursivamente a partir dos valores de  $C_6^{AB}$ , mas os autores [100] optaram por truncar a série com  $n = 8$ , para evitar certas instabilidades observadas nos cálculos e também porque acima de oito não foram observadas melhoras consideráveis nos resultados para moléculas “normais”.

Continuando, temos a função de amortecimento  $f_{d,n}(r_{AB})$ , que é dada por:

$$f_{d,n}(r_{AB}) = \frac{1}{1 + 6(r_{AB}/(s_{r,n}R_0^{AB}))^{-\alpha_n}}, \quad (4.30)$$

onde  $s_{r,n}$  é um fator de escala que depende da ordem e do raio de corte  $R_0^{AB}$ , e é o parâmetro principal e mais importante que deve ser ajustado para cada funcional utilizado. Já o valor de  $\alpha_n$  corresponde ao parâmetro de “inclinação” (do inglês, *steepness*), que é ajustado manualmente de modo que a correção de dispersão seja, no máximo, 1% do  $|E_{disp}|$  para distâncias típicas de ligação covalente, consegue-se isso definindo  $\alpha_6 = 14$ .

Agora, as contribuições de três corpos são calculadas pela equação a seguir:

$$E^{(3)} = \sum_{ABC} f_{d,(3)}(\bar{r}_{ABC}) E^{ABC}, \quad (4.31)$$

sendo que  $f_{d,(3)}$  é a função de amortecimento,  $\bar{r}_{ABC}$  é a distância média entre os átomos  $A$ ,  $B$  e  $C$  e o valor de  $E^{ABC}$  é calculado a partir da equação:

$$E^{ABC} = \frac{C_9^{ABC} (3 \cos(\theta_a) \cos(\theta_b) \cos(\theta_c) + 1)}{(r_{AB} r_{BC} r_{CA})^3}, \quad (4.32)$$

onde  $\theta_a$ ,  $\theta_b$  e  $\theta_c$  são os ângulos formados pelo triângulo dado pelos átomos  $A$ ,  $B$  e  $C$ ,  $r_{AB}$ ,  $r_{BC}$  e  $r_{CA}$  são as distâncias interatômicas entre os átomos  $A$  e  $B$ ,  $B$  e  $C$ ,  $C$  e  $A$ , respectivamente. Os coeficientes  $C_9^{ABC}$  são constantes de dipolo triplo e são definidas pela equação a seguir:

$$C_9^{ABC} \cong \sqrt{C_6^{AB} C_6^{AC} C_6^{BC}}. \quad (4.33)$$

A respeito do termo de 3-corpos, os autores [100] não o recomendaram como padrão, pois este termo tem uma baixíssima contribuição para a energia de dispersão, além de

aumentar consideravelmente o custo computacional. Assim, a equação 4.27 é reescrita na forma:  $E_{disp} = E^{(2)}$ . Aqui, cabe destacar que a DFT-D3 trouxe importantes melhorias em relação à DFT-D2, como, por exemplo: os principais parâmetros agora são obtidos a partir de cálculos *ab initio*, comportamento assintótico correto e o fato dos cálculos da correção de dispersão não dependerem mais de nenhuma informação de conectividade atômica, pois tudo é calculado exclusivamente a partir das coordenadas cartesianas e dos números atômicos. Esse avanço nos motivou a utilizar a referida correção nesta tese, porém como a DFT-D3 não estava disponível em nossa versão do Gaussian 09, optou-se por utilizar o ORCA 5.0 para a implementação dos cálculos apresentados no capítulo 7 com o funcional B97-3c, que é uma versão atualizada e melhorada do funcional B97D.

A construção do funcional B97-3c [101] envolve a modificação do funcional B97 e as inclusões das correções de dispersão D3 e de base de curto alcance (do inglês, *Short-Range Basis* – SRB). Assim, a energia total utilizando B97-3c é calculada pela equação a seguir:

$$E_{tot}^{B97-3c} = E_{tot}^{mB97} + E_{D3} + E_{SRB}, \quad (4.34)$$

onde  $E_{tot}^{mB97}$  denota a energia com a versão reajustada do funcional B97 (no conjunto especial de base triplo zeta mTZVP) e o primeiro termo de correção  $E_{D3}$  é a energia de dispersão utilizando o esquema D3 [100,102]:

$$E_{disp}^{(D3)} = -\frac{1}{2} \sum_{n=6,8} \sum_{A,B}^{átomos} s_n \frac{c_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_n^d(R_{AB}) - \frac{1}{6} \sum_{A,B,C}^{átomos} s_n \frac{c_n^{ABC}}{R_{ABC}^n} f_n^d(R_{ABC}, \theta_{ABC}). \quad (4.35)$$

O segundo termo de correção  $E_{SRB}$  corresponde à energia do conjunto de base de curto alcance, que pode ser escrito na forma:

$$E_{SRB} = -\frac{q_{scal}}{2} \sum_{A,B}^{átomos} \sqrt{Z_A Z_B} e^{-r_{scal} \frac{R_{AB}}{R_0^{AB}}}, \quad (4.36)$$

onde  $q_{scal}$  e  $r_{scal}$  são os parâmetros de ajuste,  $R_{AB}$  é a distância do par de átomos AB,  $Z_A$  e  $Z_B$  são seus números atômicos de A e de B, e  $R_0^{AB}$  é o raio de amortecimento. Além disso, a correção SRB influencia principalmente no cálculo dos comprimentos de ligações covalentes que são sistematicamente muito longos para a maioria dos funcionais de densidade meta-GGA.

#### 4.5 O Conjunto de Função de Base

Inicialmente, deve-se destacar que a solução da equação 4.18 ( $\hat{H}_{KS}\psi_{KS} = \epsilon_{KS}\psi_{KS}$ ), normalmente prossegue expandindo-se os orbitais Kohn-Sham ( $\psi_{KS}$ ) em um conjunto

adequado e finito de funções de base (funções matemáticas conhecidas), visto que é impossível utilizar infinitos termos (expansão exata). Assim, infere-se que quanto menor a base, menor será a acurácia na representação do sistema e quanto maior o conjunto de base, melhor será a descrição do sistema em estudo. Contudo, quanto maior o conjunto de base maior será o custo computacional, visto que o custo cresce com pelo menos  $N^3$ , onde  $N$  representa o número de funções de base, ou seja, é necessário ajustar a precisão requerida nos cálculos com a estrutura computacional disponível [74,85].

As funções de base se dividem em dois grupos principais: os orbitais do tipo Slater (do inglês, *Slater Type Orbitals* – STOs) e os orbitais do tipo Gaussiana (do inglês, *Gaussian Type Orbitals* – GTOs). A forma da STO é mostrada na equação a seguir [85]:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r}, \quad (4.37)$$

onde  $N$  é uma constante de normalização,  $Y_{l,m}$  são as funções harmônicas esféricas,  $n$ ,  $l$  e  $m$  são números quânticos (principal, angular e magnético) e  $\zeta$  é um expoente positivo. Apesar das STOs serem uma simplificação dos orbitais hidrogenóides, as STOs são geralmente utilizadas apenas para sistemas atômicos e diatômicos, pois não é possível resolver analiticamente as integrais de muitos centros [74,85]. Boys [103], com a finalidade de simplificar os cálculos de integrais multicêntricas, propôs o uso das GTOs, que podem ser escrita em coordenadas polares (Eq. 4.38) ou coordenadas cartesianas (Eq. 4.39) [85]:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{2(n-1)-l}e^{-\zeta r^2}. \quad (4.38)$$

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(r, \theta, \varphi) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2}. \quad (4.39)$$

onde a soma de  $l_x$ ,  $l_y$  e  $l_z$  determina a simetria do orbital, por exemplo, quando  $l_x + l_y + l_z$  for igual a 2, tem-se um orbital do tipo  $d$ .

Nos cálculos pode-se usar um conjunto mínimo de funções para representar cada orbital ocupado em um átomo ou molécula no estado fundamental. Por exemplo, a base mínima para átomos de hidrogênio será uma função do tipo 1s e átomos de carbono e de oxigênio será utilizado o conjunto de cinco orbitais (1s, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> e 2p<sub>z</sub>). Já para moléculas de H<sub>2</sub> serão utilizadas duas funções de base do tipo 1s e para a moléculas de CO serão utilizados dez orbitais atômicos, ou seja, dez funções de base. No entanto, as bases mínimas são úteis para estudos qualitativos de estruturas eletrônicas, todavia para estudos quantitativos, como proposto nesta Tese, bases mais completas devem ser empregadas.

Assim, uma forma de melhorar a qualidade dos cálculos obtidos com a base mínima consiste em duplicá-la, dando origem às bases Duplo Zeta (DZ), ou triplicá-la, dando origem às bases Triplo Zeta (TZ), e assim por diante. Contudo, em alguns casos o uso de uma base DZ, para cada orbital, pode elevar consideravelmente o custo computacional. Pensando nessa questão, Pople e colaboradores propuseram o conjunto de base Duplo Zeta de Valência (DZV), que separa o tratamento da camada interna (caroço) das camadas de valência (interna e externa) [74,85]. Por exemplo, a base 6-31G, que é uma base DZV, o caroço é calculado pela contração de 6 gaussianas em uma função e os orbitais internos de valência tratados com 3 funções gaussianas e a parte externa da valência representada por 1 função gaussiana [104].

Pople para melhorar ainda mais a descrição dos sistemas, propôs o uso das funções de polarização, visando incorporar a possibilidade de corrigir polarização e distorções causadas pela formação de ligações químicas [74,85]. Por exemplo, adiciona-se a polarização  $d$  e  $p$  à base 6-31G, resultando em 6-31G(d), ou 6-31G\*, e 6-31G(d,p), ou 6-31G\*\*, que foram utilizadas nesta Tese e são amplamente utilizadas nos estudos com  $B_{12}N_{12}$  [7,8,11,14,30,31,37,39,40,41,43-45,47,48,50,56-59,70,71,73].

#### 4.6 A Correção de Superposição de Funções de Base

Inicialmente, vale destacar que para se calcular a energia de interação ( $\Delta E_{int}(AB)$ ) do complexo  $AB$  a partir dos fragmentos  $A$  e  $B$ , utiliza-se a equação:

$$\Delta E_{int}(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - (E_A^A(A) + E_B^B(B)), \quad (4.40)$$

onde  $E_{AB}^{AB}(AB)$  é a energia total do complexo  $AB$  calculada na geometria  $AB$ ,  $E_A^A(A)$  é a energia total do fragmento  $A$  calculada na geometria de  $A$  e  $E_B^B(B)$  é a energia total do fragmento  $B$  calculada na geometria de  $B$ .

No entanto, a simples utilização da equação 4.40 para o cálculo de energias de interação/complexação apresenta um erro associado. Assim, quando o cálculo quântico do complexo  $AB$  é realizado, as funções de base (orbitais) de  $A$  estão disponíveis para  $B$ , assim como as funções de base de  $B$  estão disponíveis para  $A$ . Em outras palavras,  $A$  em  $AB$  e  $B$  em  $AB$  possuem um conjunto de base maior que os fragmentos  $A$  e  $B$  isolados, respectivamente. Comumente, chama-se de Erro de Superposição de Base (do inglês, *Basis Set Superposition Error* – BSSE), o que fornece uma estabilização artificial e superestimada do complexo  $AB$ .

Boys e Bernardi [105] propuseram uma forma de corrigir esse erro e que tem sido muito utilizada na literatura especializada [38,40-43,48,56-58,61,63-66,68,70,72]. Esse

método, chamado correção de contrapeso (do inglês, *Counterpoise Correction* – CP), leva em consideração a energia de um fragmento complexado com a distribuição das funções de base do outro fragmento e a energia dos fragmentos na geometria em que se encontram no complexo, retirando-se, assim, seus núcleos e elétrons, utilizando orbitais “fantasmas” (do inglês, *ghost orbitals*) na geometria de equilíbrio do complexo.

O valor da artificial estabilização do fragmento  $A$  pelas funções de base extra do fragmento  $B$  e do fragmento  $B$  pelas funções de base extra do fragmento  $A$ , respectivamente, pode ser calculada pelas equações a seguir:

$$E_{BSSE}(A) = E_A^{AB}(A) - E_A^A(A), \quad (4.41)$$

$$E_{BSSE}(B) = E_B^{AB}(B) - E_B^B(B), \quad (4.42)$$

onde  $E_A^{AB}(A)$  é a energia do fragmento  $A$ , utilizando o conjunto de base do complexo  $AB$ ,  $E_A^A(A)$  é a energia do fragmento  $A$  no seu próprio conjunto de base,  $E_B^{AB}(B)$  é a energia do fragmento  $B$ , utilizando o conjunto de base do complexo  $AB$  e  $E_B^B(B)$  é a energia do fragmento  $B$  no seu próprio conjunto de base. Assim, como a energia de  $A$  e de  $B$  com o conjunto de base do complexo deve ser menor que a energia de cada fragmento com seu próprio conjunto de base, temos que:

$$E_A^{AB}(A) < E_A^A(A), \quad (4.43)$$

$$E_B^{AB}(B) < E_B^B(B), \quad (4.44)$$

ou seja, o BSSE é estabilizante ( $E_{BSSE}(A) < 0$  e  $E_{BSSE}(B) < 0$ ). Desse modo, quando esse erro é subtraído da energia de interação e tem-se a energia corrigida ( $\Delta E_{int}^{CP}(AB)$ ), na forma:

$$\Delta E_{int}^{CP}(AB) = E_{AB}^{AB} - (E_A^{AB} + E_B^{AB}). \quad (4.45)$$

Por fim, a correção CP, pelo menos em teoria, é desnecessária para grandes conjuntos de base. No entanto, o uso da correção CP tem sido recomendado para o cálculo acurado das energias de adsorção, como utilizado nos capítulos 6 e 7 desta tese. Deve-se ressaltar, aqui, que tal correção não foi utilizada no capítulo 5, pois neste capítulo optou-se por utilizar o mesmo padrão da referência [37], visando uma melhor comparação.

## 4.7 Esquemas de cálculos de cargas atômicas parciais

Inicialmente, deve-se destacar que comumente os químicos costumam representar a densidade eletrônica (ou de carga) de uma maneira mais simples (ou mais intuitiva) para

sistemas moleculares, ou seja, os químicos preferem utilizar cargas atômicas parciais, ou população eletrônica de átomos em moléculas. No entanto, ao contrário de outras propriedades eletrônicas, as cargas atômicas não são observáveis físicos gerados na solução das Equações de Kohn-Sham a partir do ciclo autoconsistente (ver Figura 4.1), ou seja, não são valores reais esperados de um operador Hermitiano. Assim, podem ser calculados de diversas maneiras, isto é, os métodos de cálculo para as cargas são invariavelmente arbitrários.

A despeito de sua natureza arbitrária, para que sejam satisfatórios os métodos de cálculo das cargas atômicas devem contemplar um conjunto de critérios [106]:

- O somatório das cargas de todos os átomos em uma molécula deve ser igual à carga total da molécula;
- As cargas devem refletir a simetria da molécula e serem invariantes com relação à rotação e translação;
- Devem concordar com a eletronegatividade atômica e possuir uma interpretação física clara, sendo compatíveis com a intuição química;
- Devem ser obtidas sem consumir recursos computacionais elevados (em termos tempo de processamento e quantidade de memória);
- Não devem apresentar elevada dependência com o conjunto de base e devem tender a um valor limite quando o conjunto tende a ser completo;
- Devem reproduzir satisfatoriamente o momento dipolar e o potencial eletrostático molecular.

Dois métodos de análise populacional têm recebido uma atenção especial da comunidade científica [38,40-43,48,56-58,61,63-66,68,70,72], são eles: a análise populacional de Mulliken [107] e a Análise Populacional Natural (do inglês, *Natural Population Analysis* – NPA) [108]. A seguir são apresentados os formalismos simplificados para as duas análises populacionais.

#### 4.7.1 Cargas de Mulliken

Indubitavelmente, o método de cálculo para as cargas atômicas parciais que foi proposto por Mulliken [107] constitui-se como o mais popular entre os químicos, e isso se dá tanto pela simplicidade do modelo quanto pelo baixo custo computacional, inclusive, esse esquema de carga é o padrão nos arquivos de saída de cálculos quânticos em vários programas como, por exemplo, Gaussian 09 e ORCA 5.0, que são os programas utilizados nesta tese.

O método de Mulliken [107] é baseado na tradicional Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM), na qual um conjunto de orbitais moleculares é expandido em uma combinação linear de  $K$  orbitais atômicos, também chamados de função de base ( $\chi_i$ ). Mulliken calculou a população eletrônica associadas de cada orbital atômico ( $n_j$ ) em função do somatório dos quadrados dos coeficientes dos orbitais atômicos ( $C_{ij}$ ), de acordo com a equação a seguir:

$$n_j = \sum_{i=1}^K (C_{ij})^2. \quad (4.46)$$

Da mesma forma, calculou a população de sobreposição associada à ligação entre os átomos  $i$  e  $j$ , que está relacionada a interação entre os orbitais atômicos ( $\chi_i$  e  $\chi_j$ ) em função da integral de sobreposição ( $S_{ij} = \int \chi_i \chi_j d\vec{r}$ ), conforme a equação abaixo:

$$n_{i-j} = 2 \sum_{k=1}^K (C_{ik} C_{jk}) S_{ij} \text{ para } i \neq j. \quad (4.47)$$

Assim, é possível calcular a população bruta, ou total, ( $N_j$ ) associada ao orbital atômico  $\chi_i$ , de acordo com a equação a seguir:

$$N_j = n_j + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} n_{j-k}. \quad (4.48)$$

É possível observar, a partir da análise da equação 4.45, que para a composição do valor de  $N_j$  cada população de sobreposição contribui com metade e que a soma de todas as populações atômicas brutas resultam no número total de elétrons da molécula ( $N = \sum_i^K N_i$ ).

Então, calcula-se a população bruta para o átomo  $A$  ( $N_A$ ), de acordo com a equação:

$$N_A = \sum_{i \in A} N_i. \quad (4.49)$$

Por fim, calcula-se a carga parcial resultante no átomo  $A$  ( $q_A$ ), a partir da equação:

$$q_A = Z_A - N_A, \quad (4.50)$$

onde  $Z_A$  representa o número atômico do átomo  $A$ .

Entretanto, vale destacar que o modelo de partição de carga de Mulliken apresenta algumas limitações, como, por exemplo, cita-se [106]: i) o fator  $\frac{1}{2}$  da equação 4.48 que impõem uma distribuição igualitária da população eletrônica, o que está longe de refletir a realidade das ligações entre átomos com diferentes eletronegatividades; ii) a equipartição (fator  $\frac{1}{2}$  da equação 4.48) resulta em uma péssima reprodução do momento dipolo molecular; iii) uma forte dependência da função de base empregado nos cálculos. Guadagnini, Bruns e Souza [106], no artigo de revisão sobre cargas atômicas em moléculas, relataram algumas estratégias com o intuito de melhorar o método original proposto por Mulliken, visando minimizar as limitações.



A proposta da análise populacional natural [108], utilizando um processo mais complexo da partição da densidade eletrônica, apresenta-se como uma estratégia que atingiu popularidade no meio científico [41,43,46,48,49,56-58,60-62,64-68,70-72].

#### 4.7.2 Cargas NPA

Destaca-se, inicialmente, que o método NPA é intrínseco à função de onda e não mais a uma escolha particular de funções de base ( $\chi_i$ ), como era o modelo de Mulliken, ou seja, as cargas NPA são menos sensíveis às variações do tamanho do conjunto de base. Contudo, na NPA o conceito de construção de orbitais foi mantido, porém a construção dos Orbitais Atômicos Naturais (do inglês, *Natural Atomic Orbitals* – NAOs), garante um conjunto ortonormal completo para descrever de forma otimizada os constituintes semelhantes a átomos dentro do ambiente molecular. Desse modo, as populações naturais ( $q_i^{(A)}$ ) são positivas e a soma é igual ao número total de elétrons ( $N$ ), de acordo com a equação:

$$N = \sum_{i,A} q_i^{(A)}. \quad (4.51)$$

Além disso, as populações NPA satisfazem as importantes restrições físicas do princípio de Pauli, ou seja, não há nem população negativa e nem maior que 2 elétrons em um mesmo orbital ( $0 \leq q_i^{(A)} \leq 2$ ). Nas condições de igualdade, temos: i)  $q_i^{(A)} = 0$ , representando um orbital vazio (virtual) e ii)  $q_i^{(A)} = 2$ , representando um orbital totalmente ocupado com dois elétrons.

Por fim, calcula-se a carga parcial resultante no átomo  $A$  ( $q_A$ ) a partir da equação:

$$q^{(A)} = Z_A - \sum_i q_i^{(A)}, \quad (4.52)$$

onde  $Z_A$  representa o número atômico do átomo  $A$ .

Com base nisso, a partir da NPA é possível prever, ainda, de forma eficaz o fluxo eletrônico e o particionamento de cargas em uma ligação química entre átomos com diferentes eletronegatividades  $A - B$ , ( $A$  carregado parcialmente positivo ( $A^{\delta+}$ ) ligado ao  $B$  carregado parcialmente negativo ( $B^{\delta-}$ )).

## 5 INTERAÇÃO DO MONÓXIDO DE CARBONO COM NANOGAIOLA $B_{12}N_{12}$ COM E SEM CAMPO ELÉTRICO: UM ESTUDO DFT

### 5.1 Introdução

O monóxido de carbono (CO) é um gás inodoro, incolor, conhecido como um dos gases mais tóxicos que existem e que se dispersa facilmente em espaços confinados. O envenenamento por monóxido de carbono é geralmente causado pela inalação de fumaça proveniente da combustão de materiais orgânicos, que o geram por meio da combustão incompleta. A alta toxicidade aos seres humanos é explicada em função da capacidade preferencial de o CO ligar-se fortemente ao ferro da Hemoglobina (Hb), formando o complexo carboxiemoglobina (CO-Hb), substituindo o oxigênio ( $O_2$ ), ocasionando desde dor de cabeça e tontura até perda de consciência e morte [109-112].

Com base no exposto, entende-se que o estudo e o desenvolvimento de sensores para a detecção de monóxido de carbono, visando, por exemplo, o monitoramento para verificar a presença de CO em ambientes onde o gás pode ser gerado, constitui-se como algo necessário. O método analítico padrão para detecção e quantificação do monóxido de carbono baseia-se principalmente na técnica da cromatografia gasosa [113-116]. Por outro lado, pode-se utilizar também a espectrofotometria [117,118], o cristal piezelétrico [119] e o método colorimétrico [120] para determinação de monóxido de carbono em amostras de sangue ou de ar atmosférico.

Uma outra possibilidade promissora, do ponto de vista teórico, para a detecção do monóxido de carbono, pode ser realizada utilizando, por exemplo, nanogaiolas dos tipos  $B_{12}N_{12}$ ,  $B_{12}P_{12}$  e  $Zn_{12}O_{12}$  [36,37,56]. Estudos, baseados em DFT, têm sido realizados para entender as propriedades estruturais e eletrônicas desses materiais [20,121,122]. Nesse sentido, nos últimos anos diversos estudos teóricos foram realizados interagindo as superfícies das nanogaiolas tanto com monóxido de carbono [33,37,45,63,72,123] quanto com outras moléculas [29,30,124], mostrando a potencialidade desses sistemas serem utilizados para o desenvolvimento de sensores de condutividade.

Beheshtian *et al.* [37], utilizando três funcionais diferentes, observaram que as geometrias não foram sensíveis ao funcional, mas tanto a energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) quanto a sensibilidade do sensor (medida pelo  $\Delta E_{gap}$ ) são altamente dependentes do funcional utilizado nos cálculos, com a  $E_{ads}$  variando de -0,15 eV até -0,34 eV e o  $\Delta E_{gap}$  variando de 33% até 47%. Ammar *et al.* [72] encontraram valores ainda mais baixos para a energia de adsorção, na

ordem de -0,09 eV, utilizando a correção do erro de sobreposição de base (BSSE). Já Vessally *et al.* [45] estudaram a influência da contribuição do percentual de troca Hartree-Fock em um funcional híbrido e concluíram que o  $E_{gap}$  é proporcional ao aumento do %HF e que acima de 30% HF, estes funcionais falham em prever adequadamente os valores de  $E_{gap}$  e  $E_{ads}$ .

Ressalta-se, no entanto, que não foram encontrados na literatura estudos de como o campo elétrico afeta a adsorção de monóxido de carbono em  $B_{12}N_{12}$ . Nós encontramos, por exemplo, estudos com fluoreto de cianogênio [11], sarina e clorasina [15], amônia [49], dimetil metilfosfonato [125], fenol [126] e metanol [127]. Assim, com base nesse prévio levantamento, o objetivo dessa seção foi o de realizar um estudo teórico da influência do campo elétrico na interação entre o monóxido de carbono e a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ , utilizando a DFT.

## 5.2 Metodologia Computacional

Todos os cálculos deste capítulo foram realizados usando o programa Gaussian 09 [128] e foram executados usando dois funcionais DFT (B3LYP e B97D) e o conjunto de base 6-31G(d) foi usado para todos os átomos (B, C, N e O). No entanto, sabe-se que o funcional B3LYP falha no cálculo de interações fracas de natureza não covalentes (van der Waals) [37], por isso testou-se o funcional B97D, que inclui a correção de dispersão D2 de Grimme [99] e que está disponível na versão do Gaussian 09. As geometrias otimizadas, valores de transferência de carga Mulliken ( $Q_{CO}$ ), valores de momento dipolo ( $\vec{\mu}$ ), energias de adsorção ( $E_{ads}$ ), orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) e gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ) de todas as nanogaiolas foram calculados antes e depois da interação com monóxido de carbono. Os cálculos das frequências vibracionais serviram para comprovar que geometrias, obtidas no processo de otimização, realmente constituem estruturas associadas ao ponto de mínimo na superfície de energia potencial. Destaca-se que não foram observadas frequências imaginárias.

O valor da  $E_{ads}$ , sem a correção de BSSE, para a interação das moléculas de CO e as nanogaiolas de  $B_{12}N_{12}$  foi calculado da seguinte forma [37]:

$$E_{ads} = [E_{(B_{12}N_{12}-CO)} - (E_{(B_{12}N_{12})} + E_{(CO)})] \quad (\text{Eq. 5.1})$$

onde  $E_{(B_{12}N_{12}-CO)}$  é a energia do complexo  $B_{12}N_{12}$ -CO,  $E_{(B_{12}N_{12})}$  é a energia da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  isolada e  $E_{(CO)}$  é a energia da molécula de CO.

O valor  $E_{gap}$  é definido como [33]:

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

onde  $E_{gap}$  é o gap HOMO-LUMO, e  $E_{LUMO}$  e  $E_{HOMO}$  são as energias do LUMO (orbital molecular não ocupado mais baixo) e HOMO (orbital molecular ocupado mais alto), respectivamente.

O valor de sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ) para a interação entre molécula de CO e nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  foi calculado da seguinte forma [33]:

$$\Delta E_{gap} = \left[ \frac{(E_{gap(B_{12}N_{12}-CO)} - E_{gap(B_{12}N_{12})})}{E_{gap(B_{12}N_{12})}} \right] * 100\% \quad (\text{Eq. 5.3})$$

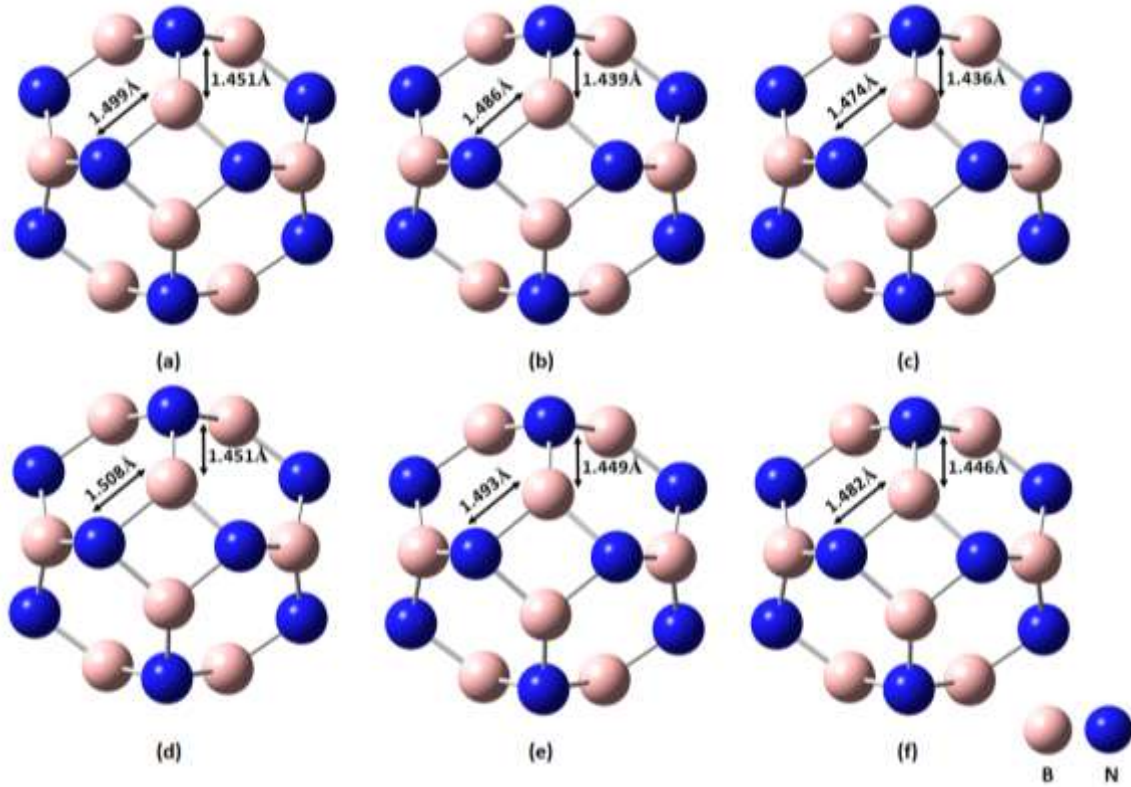
onde  $E_{gap(B_{12}N_{12}-CO)}$  é o gap HOMO-LUMO do complexo  $B_{12}N_{12}-CO$  e  $E_{gap(B_{12}N_{12})}$  é o gap HOMO-LUMO da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  isolada.

A influência do campo elétrico externo nas propriedades estruturais e eletrônicas da interação do monóxido de carbono com a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  foi investigada em detalhes. Aplicou-se o campo elétrico externo ( $\vec{EF}$ ) usado separadamente na direção positiva e negativa do eixo y, com valores numéricos variando de -0,514 até +0,514 V/Å. A escolha desta faixa, mesmo que menor do que a já utilizada em trabalhos prévios [49,127], deve-se ao fato de que o processo de dessorção ( $E_{ads} > 0$ ) ocorra a partir de +0,257 V/Å para o funcional B3LYP e +0,514 V/Å para o funcional B97D, como será mostrado na seção seguinte.

### 5.3 Resultados e Discussão

As estruturas otimizadas mais estáveis da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  são formadas por oito anéis de seis membros (hexágonos) e seis anéis de quatro membros (tetragonos), de modo que o dipolo elétrico calculado seja igual a zero (funcionais B3LYP e B97D), de acordo com os resultados prévios publicados na literatura [29,129]. Na Figura 5.1, apresentam-se as estruturas otimizadas da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  para três valores de campo elétrico, com  $\vec{EF} = -0,514$  V/Å (Figura 5.1a),  $\vec{EF} = 0,0$  (Figura 5.1b) e  $\vec{EF} = +0,514$  V/Å (Figura 5.1c). Observou-se que a aplicação do campo elétrico externo no sentido positivo do eixo y provoca uma diminuição nos comprimentos de ligação  $b_{64}$  (de 1,486 Å para 1,474 Å) e  $b_{66}$  (de 1,439 Å para 1,436 Å), enquanto a aplicação do  $\vec{EF}$  no sentido negativo provoca um aumento no comprimento das ligações  $b_{64}$  (de 1,486 Å para de 1,499 Å) e  $b_{66}$  (de 1,439 Å para 1,451 Å), para o nível de teoria B3LYP, a mesma tendência foi observada para os dados obtidos com o funcional B97D (ver Figuras 5.1d, 5.1e e 5.1f). Ressalta-se que os resultados obtidos para a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ , sem aplicação de campo ( $\vec{EF} = 0,0$ ), estão de acordo com os estudos anteriores [29,40,68,72].

**Figura 5.1** – Estruturas otimizadas para nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  isoladas utilizando os funcionais B3LYP (a, b, c) e B97D (d, e, f) na ausência e presença de um campo elétrico externo.



Fonte: Autoria própria, 2023.

Os resultados mostrados na Tabela 5.1 revelam que com a diminuição da intensidade do  $\vec{EF}$  no sentido negativo ( $+0,514 \text{ V/\AA} \rightarrow -0,514 \text{ V/\AA}$ ), as energias dos orbitais HOMO e LUMO diminuiriam, ou seja, sofrem estabilização. Esses resultados convergem com os obtidos por Ammar e colaboradores [49,127]. Os resultados do  $E_{gap}$  da Tabela 5.1 mostram que, na ausência de campo elétrico, o  $B_{12}N_{12}$  apresenta  $E_{gap}$  de 6,845 eV e 5,189 eV, para os funcionais B3LYP e B97D, respectivamente. Os resultados obtidos com o funcional B97D estão em concordância com os resultados obtidos por Oku *et al.* [23]. Portanto, para compreendermos o efeito do campo elétrico externo, a partir dos dados da Tabela 5.1, construiu-se a Figura 5.2, onde se mostrou a variação do  $E_{gap}$  em função do  $\vec{EF}$ . Observou-se um comportamento parabólico do  $E_{gap}$  com o campo aplicado ( $\vec{EF}$ ), com o máximo obtido sem aplicação de campo elétrico ( $\vec{EF}$ ) = 0,0. O  $E_{gap}$  varia em função do campo elétrico ( $\vec{EF}$ ) segundo as equações:

$$\text{B3LYP: } E_{gap} = -0,585(\vec{EF})^2 - 0,0013(\vec{EF}) + 6,836 \quad (\text{Eq. 5.4})$$

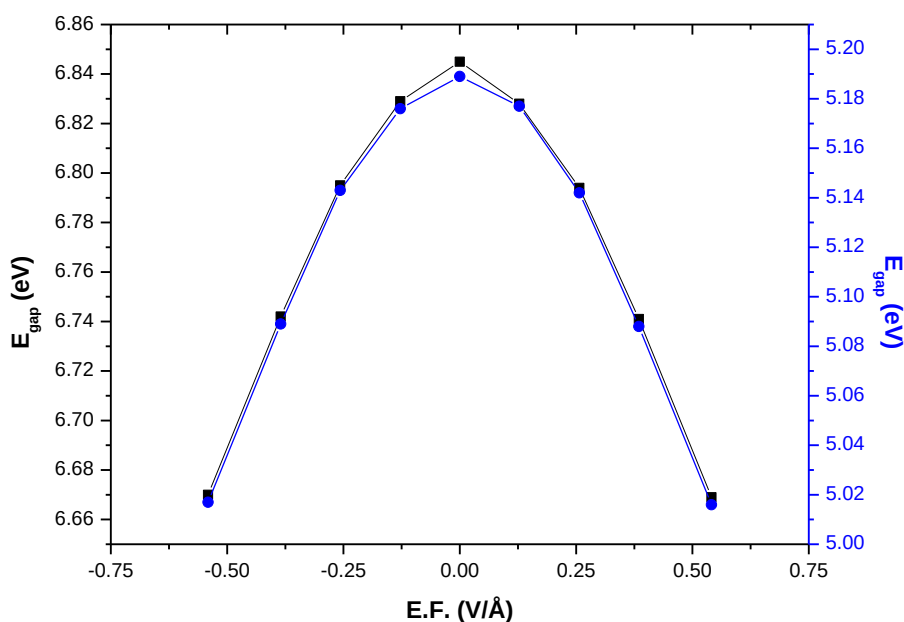
$$\text{B97D: } E_{gap} = -0,585(\vec{EF})^2 - 0,0010(\vec{EF}) + 5,183 \quad (\text{Eq. 5.5})$$

**Tabela 5.1** – Energia do HOMO ( $E_{HOMO}$ ), energia LUMO ( $E_{LUMO}$ ) e gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ) para a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  isolada usando os funcionais B3LYP e B97D (dados entre parênteses) na ausência e presença de um campo elétrico externo ( $\vec{EF}$ ).

| $\vec{EF} / \text{V}/\text{\AA}$ | $E_{HOMO} / \text{eV}$ | $E_{LUMO} / \text{eV}$ | $E_{gap} / \text{eV}$ |
|----------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| -0,514                           | -7,827 (-6,822)        | -1,157 (-1,805)        | 6,670 (5,017)         |
| -0,385                           | -7,813 (-6,807)        | -1,071 (-1,718)        | 6,742 (5,089)         |
| -0,257                           | -7,790 (-6,784)        | -0,995 (-1,641)        | 6,795 (5,143)         |
| -0,128                           | -7,756 (-6,750)        | -0,927 (-1,574)        | 6,829 (5,176)         |
| 0                                | -7,708 (-6,702)        | -0,863 (-1,513)        | 6,845 (5,189)         |
| 0,128                            | -7,647 (-6,642)        | -0,819 (-1,465)        | 6,828 (5,177)         |
| 0,257                            | -7,574 (-6,568)        | -0,780 (-1,426)        | 6,794 (5,142)         |
| 0,385                            | -7,489 (-6,483)        | -0,748 (-1,395)        | 6,741 (5,088)         |
| 0,514                            | -7,394 (-6,389)        | -0,725 (-1,373)        | 6,669 (5,016)         |

Fonte: Autoria própria, 2023.

**Figura 5.2** – Gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ) para a nanogaiola de  $B_{12}N_{12}$  vs. campo elétrico externo. Cálculos com os funcionais B3LYP (linha preta  $\blacksquare$ ) e B97D (linha azul  $\bullet$ ).



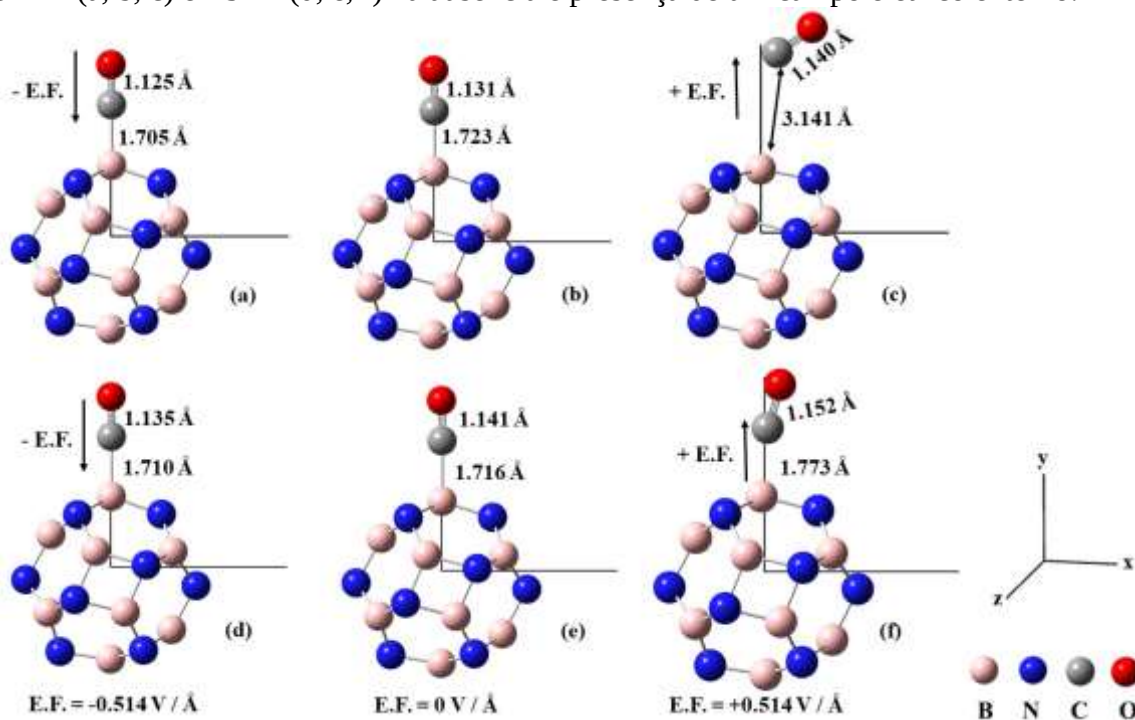
Fonte: Autoria própria, 2023.

Observou-se que a molécula de CO adsorveu pelo átomo de C em um átomo B do  $B_{12}N_{12}$ , conforme já reportado literatura [37,45,46,63], essa preferência pode ser explicada pelo fato de o B ser aceitador de carga em relação ao N do  $B_{12}N_{12}$  e de o CO se complexar/ligar preferencialmente pelo carbono. Além disso, para o  $\vec{EF}$  nulo, encontrou-se a distância (B–C) igual a 1,723 Å, com  $E_{ads}$  de -0,150 eV para o funcional B3LYP e distância (B–C) igual a

1,719 Å, com  $E_{ads}$  de -0,280 eV para o funcional B97D corroborando com os dados obtidos por Beheshtian *et al.* [37].

As estruturas otimizadas do  $B_{12}N_{12}$ -CO com  $\overrightarrow{EF} = -0,514$  V/Å (Figura 5.3a e 5.3d),  $\overrightarrow{EF} = 0,0$  (Figura 5.3b e 5.3e) e  $\overrightarrow{EF} = +0,514$  V/Å (Figura 5.3c e 5.3f) para os funcionais B3LYP (a, b, c) e B97D (d, e, f). Após a análise dos resultados da Figura 5.3, e os dados listados na Tabela 5.2, observou-se que para os dois funcionais estudados, à medida que o  $\overrightarrow{EF}$  aumentava na direção positiva do eixo  $y$ , o comprimento da ligação B-CO aumentou, mostrando que o incremento na intensidade do campo favorece a dessorção da molécula de CO. Esses dados corroboram com os resultados obtidos para a  $E_{ads}$ , em que para os dois funcionais o energia de adsorção torna-se menos negativa com o aumento do  $\overrightarrow{EF}$ .

**Figura 5.3** – Estruturas otimizadas para o complexo  $B_{12}N_{12}$ -CO utilizando os funcionais B3LYP (a, b, c) e B97D (d, e, f) na ausência e presença de um campo elétrico externo.



Fonte: Autoria própria, 2023.

Uma análise mais detalhada da Tabela 5.2 mostrou que os valores de  $E_{ads}$  se tornaram positivos a partir de  $+0,257$  V/Å usando o funcional B3LYP e a partir de  $+0,514$  V/Å usando o funcional B97D. Além disso, com B3LYP, o valor do comprimento da ligação ( $d_{B-CO}$ ) aumentou de 1,747 para 3,141 Å quando o  $\overrightarrow{EF}$  variou de  $+0,257$  a  $+0,514$  V/Å. Contudo, o mesmo comportamento não foi observado para o funcional B97D, pois a variação na mesma faixa de  $\overrightarrow{EF}$  foi de 1,724 para 1,773 Å. Essa discrepância nos resultados obtidos com

os funcionais B3LYP e B97D mostra que o funcional com correção de dispersão (B97D) descreve melhor sistema de  $B_{12}N_{12}-CO$ , em função da aplicação do  $\overrightarrow{EF}$ , já que o funcional B3LYP falha na descrição de interações fracas, como as forças de van der Waals (vdW) que estão presentes quando há aumento da distância de ligação (em nosso caso o aumento de  $\overrightarrow{EF}$ ), ou seja, o funcional B3LYP falha em calcular as interações não covalentes [37]. No entanto, é oportuno destacar que tanto o B3LYP quanto o B97D descrevem a ligação  $B_{12}N_{12}-CO$  de forma semelhante quando há aplicação de  $\overrightarrow{EF}$  no sentido negativo, pois ambos descrevem bem as ligações químicas, por isso o funcional B3LYP não apresenta falhas na aplicação de  $\overrightarrow{EF}$  no sentido negativo, tal constatação pode ser corroborada comparando, por exemplo, as distâncias  $d_{B-CO}$ , para  $\overrightarrow{EF}$  de  $-0,514 \text{ V/\AA}$ , são praticamente iguais (diferença de  $0,005 \text{ \AA}$ ), além dos valores de  $\vec{\mu}$ ,  $Q_{CO}$  e  $E_{ads}$  serem muito próximos.

A esse respeito, acrescenta-se que a aplicação do  $\overrightarrow{EF}$  no sentido negativo promoveu uma melhora na capacidade de  $B_{12}N_{12}$  para adsorver a molécula de CO, enquanto um  $\overrightarrow{EF}$  positivo favoreceu a dessorção de CO da nanogaiola de  $B_{12}N_{12}$ . Comportamento semelhante foi observado por Badran e colaboradores. [49,127] estudando a interação da amônia e do metanol com  $B_{12}N_{12}$  sob a influência de um campo elétrico externo. Assim, é possível modular o tempo de recuperação em função da variação do campo elétrico aplicado. Desse modo, se o valor de  $E_{ads}$  diminuir significativamente, por exemplo, pela aplicação de um  $\overrightarrow{EF}$  no sentido positivo, espera-se um tempo de recuperação consideravelmente menor ( $\tau = \nu_0^{-1} e^{-E_{ads}/k_B T}$ ) [35,36,63]. Observou-se que usando o funcional B3LYP, a energia de adsorção tornou-se positiva após  $+0,257 \text{ V/\AA}$ , enquanto para o funcional B97D, a  $E_{ads}$  tornou-se positiva após um campo de  $+0,514 \text{ V/\AA}$ . Em outras palavras, para o funcional B97D, poderíamos aumentar a intensidade do  $\overrightarrow{EF}$  e manter uma adsorção favorável de CO na nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  ( $E_{ads} < 0$ ), quando comparado com o funcional B3LYP. Este comportamento se deve ao fato de que o funcional B97D, com correção de dispersão D2 de Grimme [99], ser mais preciso para cálculos de sistemas onde as forças de van der Waals são mais significativas (onde se tem interações mais fracas entre as espécies), como visto com o aumento do  $\overrightarrow{EF}$ .



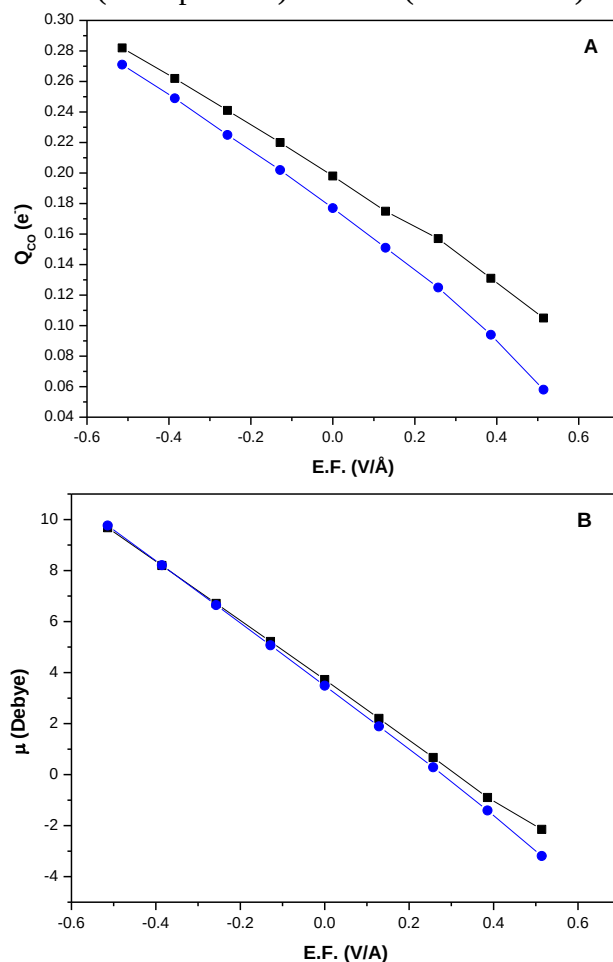
**Tabela 5.2** – Energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), energia HOMO ( $E_{HOMO}$ ), energia LUMO ( $E_{LUMO}$ ) e gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ), sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ), comprimentos de ligação ( $d_{B-CO}$ ), momento dipolo ( $\vec{\mu}$ ) e carga CO ( $Q_{CO}$ ) para a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  usando os funcionais B3LYP e B97D (dados entre parênteses) na ausência e presença de um campo elétrico externo ( $\vec{EF}$ ).

| $\vec{EF} /$<br>V/Å | $E_{ads} /$<br>eV  | $E_{HOMO} /$<br>eV | $E_{LUMO} /$<br>eV | $E_{gap} /$<br>eV | $\Delta E_{gap} /$<br>% | $d_{B-CO} /$<br>Å | $\vec{\mu} /$<br>Debye | $Q_{CO} /$<br> e <sup>-</sup> |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|------------------------|-------------------------------|
| -0,514              | -0,601<br>(-0,693) | -7,210<br>(-6,214) | -1,687<br>(-2,707) | 5,523<br>(3,507)  | 19,115<br>(30,097)      | 1,705<br>(1,709)  | 9,677<br>(9,766)       | 0,282<br>(0,271)              |
| -0,385              | -0,476<br>(-0,571) | -7,245<br>(-6,251) | -2,045<br>(-2,923) | 5,199<br>(3,328)  | 22,886<br>(34,604)      | 1,707<br>(1,711)  | 8,196<br>(8,210)       | 0,262<br>(0,249)              |
| -0,257              | -0,358<br>(-0,457) | -7,274<br>(-6,284) | -2,264<br>(-3,133) | 5,009<br>(3,151)  | 26,284<br>(38,732)      | 1,714<br>(1,714)  | 6,709<br>(6,644)       | 0,241<br>(0,225)              |
| -0,128              | -0,248<br>(-0,352) | -7,293<br>(-6,306) | -2,489<br>(-3,341) | 4,803<br>(2,965)  | 29,667<br>(42,716)      | 1,719<br>(1,717)  | 5,216<br>(5,070)       | 0,220<br>(0,202)              |
| 0                   | -0,150<br>(-0,280) | -7,298<br>(-6,318) | -2,716<br>(-3,547) | 4,582<br>(2,771)  | 33,059<br>(46,598)      | 1,723<br>(1,719)  | 3,727<br>(3,487)       | 0,198<br>(0,177)              |
| +0,128              | -0,052<br>(-0,171) | -7,289<br>(-6,314) | -2,929<br>(-3,751) | 4,360<br>(2,563)  | 36,135<br>(50,492)      | 1,733<br>(1,722)  | 2,203<br>(1,891)       | 0,175<br>(0,151)              |
| +0,257              | 0,033<br>(-0,095)  | -7,267<br>(-6,295) | -3,133<br>(-3,950) | 4,134<br>(2,345)  | 40,425<br>(54,395)      | 1,747<br>(1,724)  | 0,672<br>(0,288)       | 0,157<br>(0,125)              |
| +0,385              | 0,108<br>(-0,030)  | -7,228<br>(-6,258) | -3,334<br>(-4,150) | 3,894<br>(2,108)  | 43,560<br>(58,569)      | 1,771<br>(1,735)  | -0,896<br>(-1,404)     | 0,131<br>(0,094)              |
| +0,514              | 0,024<br>(0,021)   | -7,156<br>(-6,226) | -3,603<br>(-4,296) | 3,552<br>(1,930)  | 46,738<br>(61,523)      | 3,141<br>(1,773)  | -2,147<br>(-3,188)     | 0,105<br>(0,058)              |

Fonte: Autoria própria, 2023.

Além disso, para entender melhor os resultados anteriores, as cargas de Mulliken listadas na Tabela 5.2, foram usadas para construir a Figura 5.4a. Conforme mostrado na Figura 5.4a, à medida que o valor de  $\overrightarrow{EF}$  aumenta, a carga no fragmento CO diminui, mostrando uma menor transferência de carga do fragmento CO para o substrato  $B_{12}N_{12}$  no complexo  $B_{12}N_{12}$ –CO, desfavorecendo o processo de adsorção para os funcionais B3LYP e B97D utilizados. A Figura 5.4b mostra uma relação linear entre o momento de dipolo e o  $\overrightarrow{EF}$  aplicado para ambos os funcionais. Como observado, a aplicação de  $\overrightarrow{EF}$  negativos favoreceu a transferência de carga do fragmento CO para o substrato  $B_{12}N_{12}$ , o que aumentou a separação dos centros de carga positiva (CO) e negativa ( $B_{12}N_{12}$ ) no complexo  $B_{12}N_{12}$ –CO (comprovado pelo aumento do  $\vec{\mu}$ ). Além disso, observou-se que após +0,257 V/Å houve uma inversão de sinal no  $\vec{\mu}$  o que se caracteriza por uma inversão entre os centros de carga, ou seja, quando  $\vec{\mu} > 0$ , o vetor é do  $B_{12}N_{12}$  para o CO, já quando o  $\vec{\mu} < 0$  o vetor parte do CO para a nanogaiola de  $B_{12}N_{12}$ .

**Figura 5.4** – Carga de Mulliken ( $Q_{CO}$ ) para o complexo  $B_{12}N_{12}$ –CO vs. campo elétrico externo (A) e momento dipolo ( $\vec{\mu}$ ) para o complexo  $B_{12}N_{12}$ –CO vs. campo elétrico externo (B). Cálculos com os funcionais B3LYP (linha preta —■) e B97D (linha azul —●).



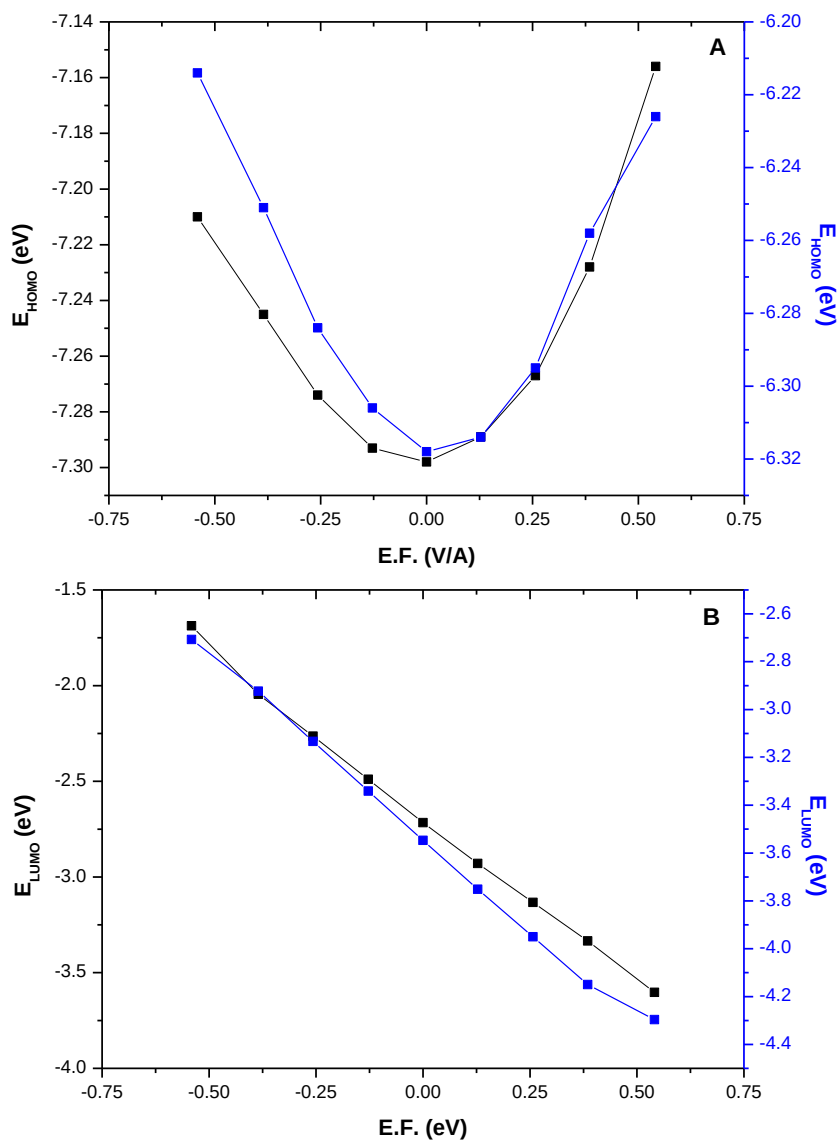
Fonte: Autoria própria, 2023.

Para entender o efeito exercido pelo campo elétrico sobre as propriedades eletrônicas do complexo  $B_{12}N_{12}-CO$  o  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ ,  $E_{gap}$  e  $\Delta E_{gap}$  foram esboçados os gráficos em função do  $\vec{EF}$  para os funcionais B3LYP e B97D. A Figura 5.5a mostra uma função parabólica do  $E_{HOMO}$  em função do  $\vec{EF}$ , com o mínimo obtido sem aplicação de campo elétrico ( $\vec{EF} = 0$ ). A energia do HOMO varia em função do campo elétrico ( $\vec{EF}$ ) segundo as equações:

$$\text{B3LYP: } E_{HOMO} = 0,3923(\vec{EF})^2 + 0,0364(\vec{EF}) - 7,2967 \quad (\text{Eq. 5.6})$$

$$\text{B97D: } E_{HOMO} = 0,3323(\vec{EF})^2 - 0,0125(\vec{EF}) - 6,3126 \quad (\text{Eq. 5.7})$$

**Figura 5.5** – Energia do HOMO ( $E_{HOMO}$ ) para o complexo  $B_{12}N_{12}-CO$  vs. campo elétrico externo (A) e energia do LUMO ( $E_{LUMO}$ ) para o complexo  $B_{12}N_{12}-CO$  vs. campo elétrico externo (B). Cálculos com os funcionais B3LYP (linha preta  $\rightarrow$ ■) e B97D (linha azul  $\rightarrow$ •).



Fonte: Autoria própria, 2023.

Por outro lado, na Figura 5.5b tem-se uma relação linear entre a energia do LUMO e o campo elétrico externo aplicado, em nível B3LYP e B97D. Observou-se que a medida que se aumenta o  $\overrightarrow{EF}$  na direção positiva, a energia do LUMO torna-se mais negativa (estabilizando). Além disso, observou-se que o LUMO experimentou uma maior redução nos valores de energia ( $\Delta_{B3LYP} = -1,916$  eV e  $\Delta_{B97D} = -1,589$  eV), comparado ao HOMO ( $\Delta_{B3LYP} = +0,054$  eV e  $\Delta_{B97D} = -0,012$  eV), tal comportamento pode ser interpretado à luz do mecanismo proposto por Ellenbogen e Love [130], em que o transporte de elétrons na adsorção ocorre via orbitais desocupados, ou seja, o  $E_{gap}$  depende basicamente da variação da energia do LUMO.

Sendo assim, o gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ) em função do  $\overrightarrow{EF}$  foi plotado, para ambos os níveis de teoria, B3LYP e B97D, e são apresentados na Figura 5.6a. As equações a seguir mostram que o  $E_{gap}$  varia linearmente com o campo elétrico externo aplicado:

$$\text{B3LYP: } E_{gap} = -1,7678(\overrightarrow{EF}) + 4,5618 \quad (\text{Eq. 5.8})$$

$$\text{B97D: } E_{gap} = -1,5109(\overrightarrow{EF}) + 2,7409 \quad (\text{Eq. 5.9})$$

Além disso, observou-se na Figura 5.6b que a sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ) do  $B_{12}N_{12}$  para o CO, calculada em nível de teoria B3LYP e B97D, apresenta uma relação linear com o  $\overrightarrow{EF}$  aplicado, segundo as equações:

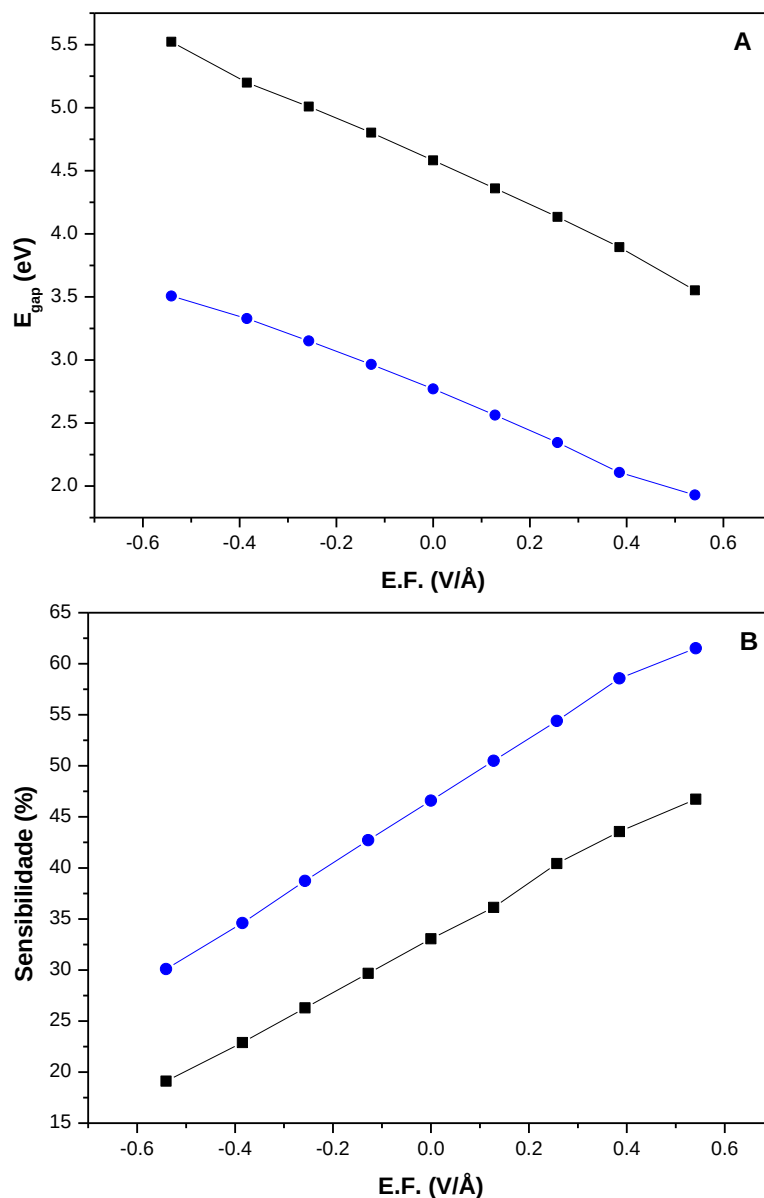
$$\text{B3LYP: } \Delta E_{gap}(\%) = 26,145(\overrightarrow{EF}) + 33,097 \quad (\text{Eq. 5.10})$$

$$\text{B97D: } \Delta E_{gap}(\%) = 29,855(\overrightarrow{EF}) + 46,414 \quad (\text{Eq. 5.11})$$

Na Figura 5.6b e na Tabela 5.2 mostra-se que, após a adsorção de CO, o  $\Delta E_{gap}$  é aumentado com o incremento do  $\overrightarrow{EF}$  no sentido positivo e diminuído com o aumento da intensidade do  $\overrightarrow{EF}$  no sentido negativo. Os resultados obtidos com o funcional B97D mostraram maiores  $\Delta E_{gap}$ , variando de 30,1% ( $\overrightarrow{EF} = -0,514$  V/Å) a 61,5% ( $\overrightarrow{EF} = +0,514$  V/Å), enquanto que para o funcional B3LYP os valores de  $\Delta E_{gap}$  variaram entre 19,1% ( $\overrightarrow{EF} = -0,514$  V/Å) e 46,7% ( $\overrightarrow{EF} = +0,514$  V/Å). Entretanto, os cálculos em nível de teoria B3LYP mostraram anteriormente que a energia de adsorção do CO é negativa até o  $\overrightarrow{EF} = +0,128$  V/Å. Dessa forma, com base nos resultados, em nível B3LYP, pode-se inferir que a maior sensibilidade que obtida para a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ , frente a detecção de CO, aplicando um campo elétrico externo, é 36,1%. Por outro lado, os cálculos em nível B97D mostraram anteriormente que a adsorção de CO sobre a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  é negativa até o  $\overrightarrow{EF} = +0,385$  V/Å. Dessa forma, com base nos

resultados, em nível B97D, inferiu-se a maior sensibilidade obtida, aplicando um campo elétrico externo, é de 58,6%.

**Figura 5.6** – Gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ) para o complexo  $B_{12}N_{12}$ –CO vs. campo elétrico (A) e sensibilidade ( $\Delta E_{gap}$ ) para o complexo  $B_{12}N_{12}$ –CO vs. campo elétrico externo (B). Cálculos com os funcionais B3LYP (linha preta –■) e B97D (linha azul –●).



Fonte: Autoria própria, 2023.

Por fim, apesar de não haver dados publicados na literatura do efeito causado pelo campo elétrico na adsorção de CO em  $B_{12}N_{12}$ , os nossos dados apresentam concordância com os reportados por Badran *et al.* [49,127] e por Soltani *et al.* [15,126], em que a aplicação de  $\vec{EF}$  afeta parâmetros geométricos da adsorção e eletrônicos de forma significativa.

## 6 ESTUDO TEÓRICO-QUÂNTICO DA NANOGAIOLA $B_{12}N_{12}$ MODIFICADA COM Cu COMO UM SENSOR QUÍMICO PARA O GÁS MONÓXIDO DE CARBONO

### 6.1 Introdução

O desenvolvimento de materiais à base de nitreto de boro, como nanotubos (BNNT), bidimensionais (h-BN), *nanoclusters* ( $B_6N_6$ ) e nanogaiolas  $(BN)_n$ , como sensores de gases tóxicos, tem atraído intenso interesse da comunidade científica nos últimos anos devido ao seu potencial para detecção rápida, alta sensibilidade e baixo tempo de recuperação [15,65,131-134]. No entanto, algumas moléculas gasosas, como sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) [66], fosgênio ( $COCl_2$ ) [71], monóxido de carbono (CO) e óxido nítrico (NO) [72], adsorvem fracamente na superfície das nanogaiolas, limitando, dessa forma, as aplicações de nanogaiolas como sensores. Contudo, a sensibilidade e a especificidade das nanogaiolas de BN podem ser aprimoradas com a adição de metais de transição [7,63-65,69,71,72].

Dos gases listados, o monóxido de carbono é um dos mais tóxicos do mundo, pois não tem cheiro e se dispersa facilmente em espaços confinados. Nesse sentido, entende-se que o estudo e o desenvolvimento de sensores para detecção de CO é altamente necessário para evitar problemas de saúde potencialmente graves em humanos. Assim, do ponto de vista teórico, uma possibilidade viável que tem sido utilizada para a detecção de CO baseia-se no uso de nanogaiolas [33,37,63,123]. Estudos teóricos têm revelado que a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  é a mais estável da série  $(BN)_n$  [19-22]. Do ponto de vista experimental, Oku *et al.* [23], em 2004, sintetizaram e isolaram a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ . Já Zhu *et al.* [24] relatam a fabricação de nanogaiolas de BN em grande escala usando um precursor caseiro de B-N-O. Recentemente, estudos teóricos têm sido conduzidos sobre a interação das superfícies de nanogaiolas com CO [16,50], e outras moléculas [29-31], revelando seu potencial para aplicação como sensores.

Na primeira publicação da interação  $B_{12}N_{12}$  com CO, Beheshtian *et al.* [37], utilizando três diferentes funcionais, observaram que a energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) e a sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ) eram altamente dependentes do funcional, com valores variando entre -0,15 e -0,34 eV para  $E_{ads}$ , e entre 33% e 47% para  $\Delta E_{gap}$ . Ammar *et al.* [72], utilizando o funcional B3LYP-D3, encontraram valores para  $E_{ads}$  na ordem de -0,09 eV ( $B_{12}N_{12}$ ), porém com a adição de Mn e Fe houve um aumento significativo na taxa de adsorção do CO. Em um trabalho prévio [50], mostrou-se que o campo elétrico ( $\vec{EF}$ ) negativo promoveu a capacidade do  $B_{12}N_{12}$  em adsorver monóxido de carbono, enquanto um  $\vec{EF}$  positivo favoreceu

a dessorção da molécula de CO. Soltani e Javan [63] revelaram que a adsorção da molécula do gás CO na nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  tem sensibilidade 12 vezes maior para interação com o átomo de carbono do CO. Rauf *et al.* [16] concluíram que o  $B_{12}N_{12}$  dopado com Al ( $AlB_{11}N_{12}$ ) pode ser usado como um novo material para a detecção do gás tóxico CO.

Além disso, a interação do gás CO com várias superfícies, como nanofios baseados em  $Al_{12}N_{12}$  e  $Ga_{12}N_{12}$  [135], nanografeno [136], fosforeno verde [34], CuO [137], e BNNT [138] dopado com Al e Ga tem sido investigada. A detecção de monóxido de carbono por BNNT dopado com Cu foi relatada, revelando que ele tinha uma alta sensibilidade e seletividade em relação ao gás CO em comparação com outros metais de transição de primeira fila [139]. Outros estudos revelaram que o Cu em filme de ZnO desempenhou um papel muito importante no aumento da resposta ao CO e mostrou que o CO foi preferencialmente adsorvido em sítios de Cu [140]. O sensor preparado usando  $SnO_2$  dopado com Cu exibiu propriedades de detecção do gás CO altamente aprimoradas, inclusive com alta seletividade para CO em comparação com  $SnO_2$  puro [141]. Nesse sentido, essas descobertas nos motivaram a projetar um sistema que ligasse eficientemente o gás tóxico CO por modificação estrutural da nanogaiola de  $B_{12}N_{12}$  com metal Cu para a detecção desse gás no ambiente.

No entanto, ressalta-se que não foram encontrados estudos sistemáticos sobre os efeitos das diferentes modificações de  $B_{12}N_{12}$  com cobre (dopado, decorado e encapsulado) na adsorção de CO em  $B_{12}N_{12}$ . Portanto, com base neste breve levantamento, o objetivo deste capítulo foi investigar a influência de como diferentes modificações com cobre afetam a interação entre o gás tóxico CO e a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ , usando DFT.

## 6.2 Metodologia Computacional

Neste capítulo, todos os cálculos foram realizados utilizando o programa computacional Gaussian 09 [128], com o funcional B97D e o conjunto de base 6-31G(d,p) para todos os átomos (B, C, Cu, H, N, e O). O funcional B97D (incluindo a correção de dispersão D2) [50,99,142] foi usado para obter a avaliação mais precisa da energia de adsorção. A modificação da nanogaiola de  $B_{12}N_{12}$  com cobre resultou em cinco estruturas otimizadas, a saber: dopadas ( $CuB_{11}N_{12}$  e  $B_{12}N_{11}Cu$ , com substituição de um átomo de boro e um átomo de nitrogênio por um átomo de cobre, respectivamente), decoradas ( $Cu@b_{66}$  e  $Cu@b_{64}$ , com um átomo de cobre átomo no topo da ligação atômica entre dois anéis hexagonais e no topo da ligação atômica entre um anel tetragonal e um anel hexagonal, respectivamente) [14,71] e encapsulada ( $Cu@B_{12}N_{12}$ , com um átomo de cobre dentro da nanogaiola de  $B_{12}N_{12}$ ) [143]. As

estruturas consideradas eram neutras (a carga total zero) e foram calculadas usando ( $M = 2S + 1$ , onde  $S$  é o spin total), multiplicidade singleto para as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$ ,  $CuB_{11}N_{12}$  e  $B_{12}N_{11}Cu$  e multiplicidade duplete para as nanogaiolas  $Cu@b_{66}$ ,  $Cu@b_{64}$  e  $Cu@B_{12}N_{12}$ . As frequências vibracionais foram calculadas para determinar que as estruturas obtidas na otimização de geometria, realmente estão associadas ao ponto de mínimo na superfície de energia potencial. Isto foi confirmado devido à ausência de frequências imaginárias (os valores são apresentados no Apêndice B).

Para investigar a estabilidade das estruturas nanogaiolas, a energia coesiva ( $E_{coh}$ ) foi calculada da seguinte forma [31,144]:

$$E_{coh} = \frac{1}{N} (E_{nanogaiola} - xE_B - yE_N - zE_{Cu}), \quad (\text{Eq. 6.1})$$

onde  $E_{nanogaiola}$  é a energia total da nanogaiola (pura e modificada com cobre);  $E_B$ ,  $E_N$  e  $E_{Cu}$  são as energias dos átomos B, N e Cu, respectivamente;  $x$ ,  $y$  e  $z$  são os números de átomos B, N e Cu, respectivamente, e  $N$  é o número total de átomos em uma nanogaiola, ou seja,  $N = x + y + z$ . É necessário notar que para  $z = 0$ , tem-se  $B_{12}N_{12}$  puro e para  $z = 1$ , tem-se  $B_{12}N_{12}$  modificado com cobre ( $CuB_{11}N_{12}$  e  $B_{12}N_{11}Cu$  (estruturas dopadas);  $Cu@b_{66}$  e  $Cu@b_{64}$  (estruturas decoradas);  $Cu@B_{12}N_{12}$  (estrutura encapsulada)).

O valor da sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ) para a interação entre moléculas de CO e nanogaiolas puras de  $B_{12}N_{12}$  ou modificadas com cobre  $Cu-B_{12}N_{12}$  foi calculado da seguinte forma:

$$\Delta E_{gap} = \left[ \frac{(E_{gap(nanogaiola-CO)} - E_{gap(nanogaiola)})}{E_{gap(nanogaiola)}} \right] * 100\%, \quad (\text{Eq. 6.2})$$

onde  $E_{gap(nanogaiola-CO)}$  é o gap HOMO-LUMO dos complexos  $B_{12}N_{12}-CO$  ou  $Cu-B_{12}N_{12}-CO$  e  $E_{gap(nanogaiola)}$  é o gap HOMO-LUMO das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  ou  $Cu-B_{12}N_{12}$ . O programa de pós-processamento GaussSum foi utilizado para plotar a densidade de estados (DOS) [145].

O valor de  $E_{ads}$  para a interação entre moléculas de CO e nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  ou  $Cu-B_{12}N_{12}$  foi calculado utilizando a equação a seguir:

$$E_{ads} = E_{(nanogaiola-CO)} - (E_{(nanogaiola)} + E_{(CO)}) + E_{BSSE}, \quad (\text{Eq. 6.3})$$

onde  $E_{(nanogaiola-CO)}$  é a energia do complexo  $B_{12}N_{12}$  ou  $Cu-B_{12}N_{12}$  ligado ao CO,  $E_{(nanogaiola)}$  é a energia das nanogaiolas puras  $B_{12}N_{12}$  ou modificadas  $Cu-B_{12}N_{12}$ ,  $E_{(CO)}$  é a



energia da molécula de CO e  $E_{BSSE}$  é o valor do erro de superposição do conjunto de base (BSSE). Já a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ) foi calculada pela equação [14]:

$$\Delta G_{ads} = G_{(nanogaiola-CO)} - (G_{(nanogaiola)} + G_{(CO)}), \quad (\text{Eq. 6.4})$$

onde  $G_{(nanogaiola-CO)}$  é a energia livre dos complexos  $B_{12}N_{12}-CO$  ou  $Cu-B_{12}N_{12}-CO$ ,  $G_{(nanogaiola)}$  é a energia livre das nanogaiolas puras  $B_{12}N_{12}$  ou modificadas  $Cu-B_{12}N_{12}$ ,  $G_{(CO)}$  é a energia livre da molécula de CO, destaca-se que todos os valores de energia livre foram calculados com a correção da energia térmica.

A transferência eletrônica de carga ( $Q_{CT}$ ) foi definida como a diferença de carga entre o CO adsorvido nas superfícies das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  ou  $Cu-B_{12}N_{12}$  e o CO livre, que foi calculada da seguinte forma:

$$Q_{CT} = Q_{(nanogaiola-CO)} - Q_{(CO)}, \quad (\text{Eq. 6.5})$$

onde  $Q_{(nanogaiola-CO)}$  e  $Q_{(CO)}$  representam as cargas da molécula de gás adsorvida nas superfícies das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  ou  $Cu-B_{12}N_{12}$  e a molécula de gás CO isolada, respectivamente.

Finalmente, para o sistema mais sensível, cálculos adicionais foram realizados para verificar o efeito da seletividade ao gás CO frente aos gases interferentes  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $H_2$  e  $CH_4$ .

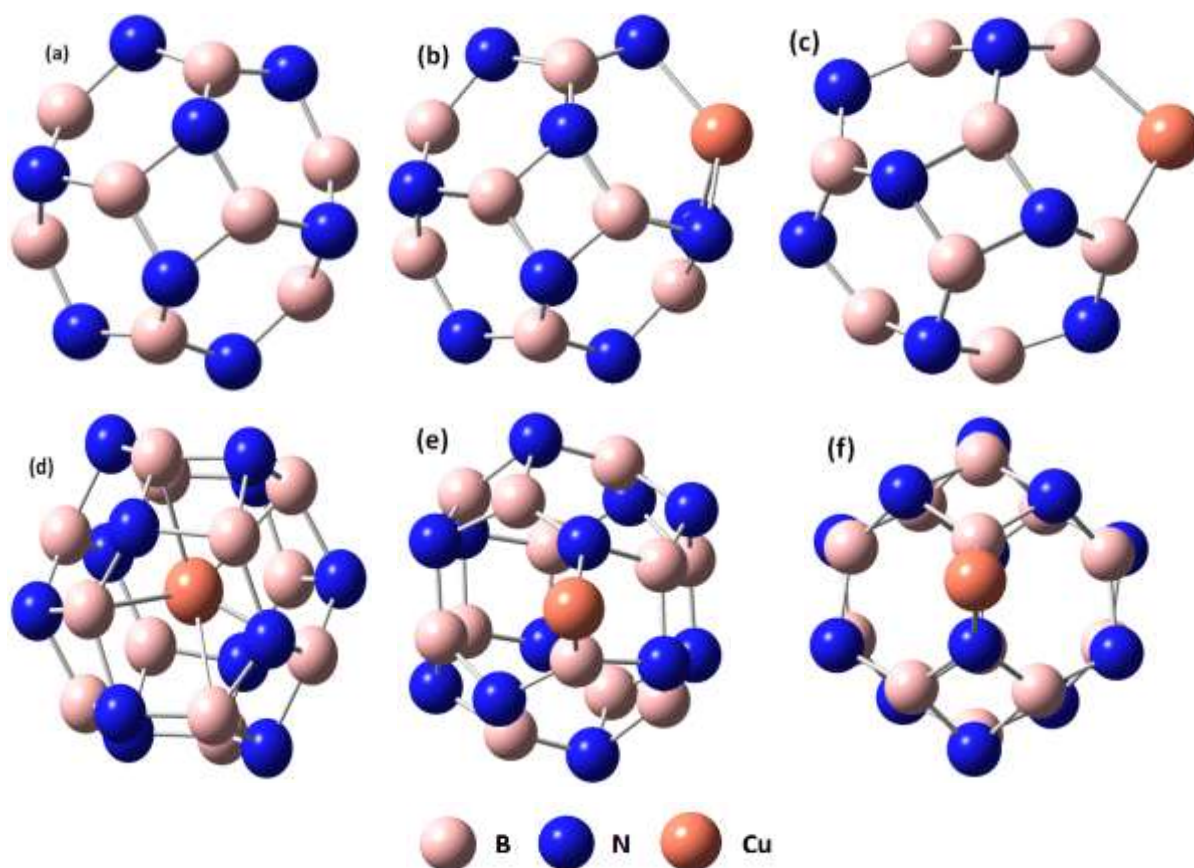
## 6.3 Resultados e Discussão

### 6.3.1 Propriedades estruturais e eletrônicas do $B_{12}N_{12}$ puro e modificado com Cu

As estruturas otimizadas das nanogaiolas de  $B_{12}N_{12}$  pura e modificada com Cu ( $CuB_{11}N_{12}$ ,  $B_{12}N_{11}Cu$ ,  $Cu@b_{66}$ ,  $Cu@b_{64}$  e  $Cu@B_{12}N_{12}$ ) são apresentadas na Figura 6.1. Para a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  as distâncias de ligação B-N entre dois anéis hexagonais ( $b_{66} = 1,449 \text{ \AA}$ ) e entre um anel hexagonal e um anel tetragonal ( $b_{64} = 1,494 \text{ \AA}$ ), o que é consistente com pesquisas teóricas anteriores [14,29,37,146]. Nas Figuras 6.1b e 6.1c, mostramos as duas estruturas dopadas com cobre, o  $CuB_{11}N_{12}$  e  $B_{12}N_{11}Cu$ , respectivamente. Quando um átomo de B ou N foi substituído por um átomo de Cu, verificou-se uma deformação estrutural da nanogaiola de  $B_{12}N_{12}$ . Além disso, observou-se que o átomo de Cu é empurrado para fora da superfície da nanogaiola, isso se deve ao maior raio do átomo de Cu em comparação com os átomos B e N, mas esse efeito foi mais pronunciado para a nanogaiola  $B_{12}N_{11}Cu$ , por conta do raio atômico do N ser menor do que o raio do B. Na Figura 6.1d, tem-se um átomo de Cu encapsulado na

nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  ( $Cu@B_{12}N_{12}$ ), as distâncias de ligação B-N ( $b_{66} = 1,466 \text{ \AA}$  e  $b_{64} = 1,516 \text{ \AA}$ ) são próximos dos valores encontrados para a nanogaiola de  $B_{12}N_{12}$  isolada, indicando que o átomo de Cu estava perfeitamente alojado dentro da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  [143,148]. Já nas Figuras 6.1e e 6.1f, mostramos as duas possíveis estruturas decoradas com cobre  $Cu@b_{64}$  (com Cu ligado entre um anel hexagonal e um tetragonal) e  $Cu@b_{66}$  (com Cu ligado entre dois anéis hexagonais), respectivamente. Os comprimentos de ligação B-N do  $Cu@b_{66}$  foram  $0,266 \text{ \AA}$  mais longos que os de  $B_{12}N_{12}$  puro e  $Cu@b_{64}$  foram  $0,131 \text{ \AA}$  mais longos que os de  $B_{12}N_{12}$  puro, indicando que o processo de decoração com o cobre também promove mudanças estruturais locais.

**Figura 6.1** – Estruturas otimizadas das nanogaiolas isoladas  $B_{12}N_{12}$  (a),  $CuB_{11}N_{12}$  (b),  $B_{12}N_{11}Cu$  (c),  $Cu@B_{12}N_{12}$  (d),  $Cu@b_{64}$  (e) e  $Cu@b_{66}$  (f).



Fonte: Autoria própria, 2023.

Os resultados apresentados na Tabela 6.1 mostraram que a estrutura otimizada da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  apresentaram dipolo elétrico zero e  $E_{gap}$  de  $5,20 \text{ eV}$ , concordando com estudos anteriores [19,23,50,129]. Além disso, os valores negativos de  $E_{coh}$  mostraram que a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  é mais estável do que as cinco estruturas modificadas com cobre ( $CuB_{11}N_{12}$ ,

$B_{12}N_{11}Cu$ ,  $Cu@b_{66}$ ,  $Cu@b_{64}$  e  $Cu@B_{12}N_{12}$ ), mas as estruturas  $Cu-B_{12}N_{12}$  são possíveis, pois também apresentaram valores negativos de  $E_{coh}$ . Resultados semelhantes foram obtidos para a dopagem  $B_{12}N_{12}$  com átomos de Mn e Fe [72], e com metais de transição das filas 3d, 4d e 5d encapsulados na nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  [148].

Além disso, observou-se que o  $E_{gap}$  diminuiu drasticamente com a modificação do cobre, variando faixa de 0,38–3,72 eV. Esses resultados para a diminuição de  $E_{gap}$  estão de acordo com os resultados obtidos por Silva *et al.* [14] e Hussain *et al.* [71] para a decoração da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  com um átomo de Cu, Larki *et al.* [68] para a dopagem da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  com Al, Ga e Sc, e Janjua [143] para o encapsulamento de átomos de Fe, Co, Ni, Cu e Zn na nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ . Entre os cinco sistemas modificados com cobre, a mudança no  $E_{gap}$  da nanogaiola dopada  $CuB_{11}N_{12}$  é a mais pronunciada, isso se deve ao fato de a dopagem com a substituição de um átomo de boro por um átomo de cobre acarretar uma grande estabilização do LUMO (de -1,51 eV para -5,43 eV), lembrando que o valor de  $E_{gap}$  depende majoritariamente da energia do LUMO [50,130], como mostrado no capítulo 5. O ganho na reatividade da nanogaiola  $CuB_{11}N_{12}$ , com a diminuição do  $E_{gap}$ , é acompanhado pelo surgimento das maiores cargas positivas (Mulliken e NPA) sobre o átomo de cobre, comparando com os outros sistemas modificados com cobre, caracterizando-se, dessa forma, como um centro eletrofílico mais eficiente para a interação com o CO, como será discutido em detalhes a seguir. Um efeito oposto ocorre com o momento de dipolo, em que houve um aumento no intervalo de 1,10–2,51 Debye, esse efeito foi mais pronunciado para a nanogaiola encapsulada  $Cu@B_{12}N_{12}$ , indicando, assim, que diferentes modificações podem levar a distintas interações com a molécula de CO.

**Tabela 6.1** – Os valores calculados de energia coesiva ( $E_{coh}$ ), momento dipolo ( $\vec{\mu}$ ), carga ( $Q_{B\ ou\ Cu}$ ), energia do HOMO ( $E_{HOMO}$ ), energia do LUMO ( $E_{LUMO}$ ) e gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ) para os sistemas isolados.

| Sistema                            | $E_{coh}$ / eV | $\vec{\mu}$ / Debye | $Q_{B\ ou\ Cu}$ /  e  <sup>a</sup> | $E_{HOMO}$ / eV    | $E_{LUMO}$ / eV    | $E_{gap}$ / eV    |
|------------------------------------|----------------|---------------------|------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>    | -5,75          | 0,00                | 0,449 (1,555)                      | -6,71              | -1,51              | 5,20              |
| CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  | -5,61          | 1,10                | 0,607 (1,102)                      | -5,82              | -5,43              | 0,38              |
| B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Cu | -5,60          | 1,94                | 0,085 (0,667)                      | -4,44              | -3,00              | 1,44              |
| Cu@b <sub>64</sub>                 | -5,64          | 2,00                | 0,300 (0,601)                      | -4,13 <sup>α</sup> | -2,25 <sup>α</sup> | 1,88 <sup>α</sup> |
| Cu@b <sub>66</sub>                 | -5,64          | 2,05                | 0,264 (0,547)                      | -4,06 <sup>α</sup> | -2,10 <sup>α</sup> | 1,96 <sup>α</sup> |
| Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> | -5,45          | 2,51                | -0,262 (0,605)                     | -3,34 <sup>α</sup> | -2,08 <sup>α</sup> | 1,26 <sup>α</sup> |

<sup>a</sup> carga Mulliken (fora dos parênteses) e carga NPA (dentro dos parênteses).

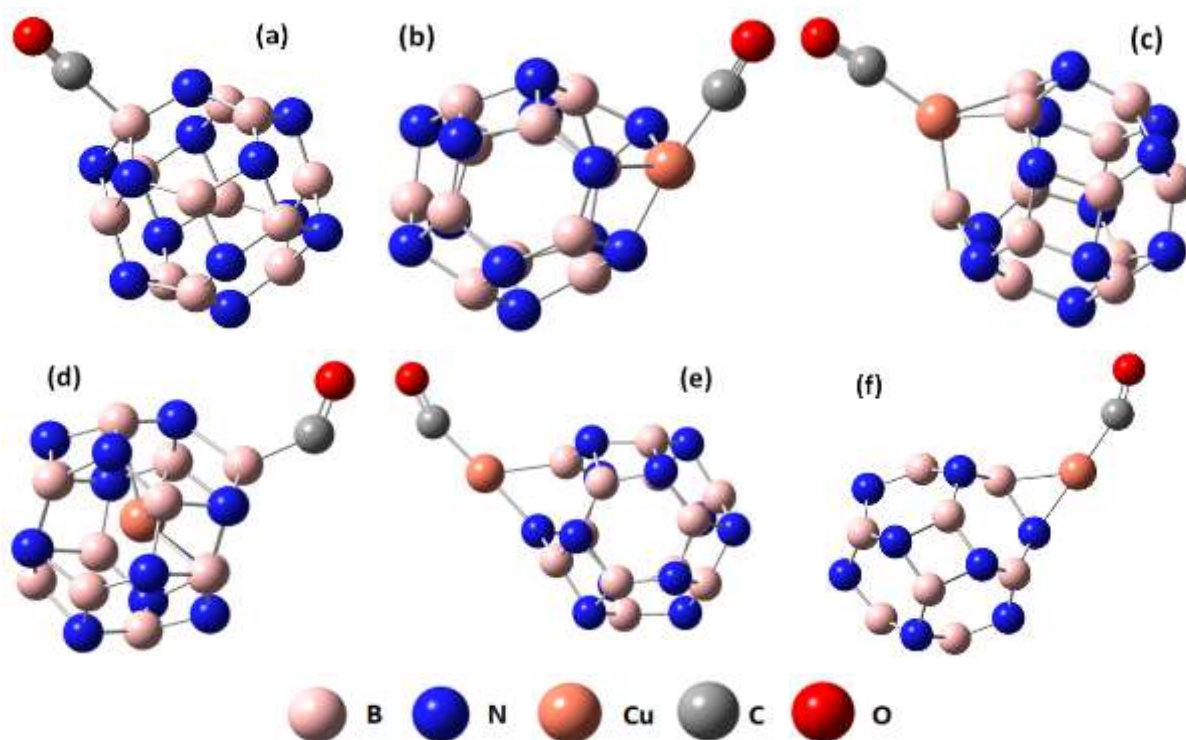
<sup>α</sup> elétrons alfa –  $\alpha$  ( $\uparrow$ ).

Fonte: Autoria própria, 2023.

### 6.3.2 Propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de $B_{12}N_{12}$ puro e modificado com Cu após adsorção de CO

As estruturas otimizadas dos complexos  $B_{12}N_{12}$ -CO,  $CuB_{11}N_{12}$ -CO,  $B_{12}N_{11}Cu$ -CO,  $Cu@B_{12}N_{12}$ -CO,  $Cu@b_{64}$ -CO e  $Cu@b_{66}$ -CO são apresentadas na Figura 6.2. Observou-se que a interação preferencial se deu com o átomo de carbono da molécula de CO, de acordo com estudos anteriores [16,37,50], destaca-se que essa preferência já foi discutida no capítulo anterior para o  $B_{12}N_{12}$  e vale para a estrutura encapsulada ( $Cu@B_{12}N_{12}$ ). Nesse sentido, observou-se a mesma preferência para a ligação do CO com o átomo de cobre das estruturas dopadas ( $CuB_{11}N_{12}$  e  $B_{12}N_{11}Cu$ ) e decoradas ( $Cu@b_{64}$  e  $Cu@b_{66}$ ), tal interpretação é apoiada na análise de cargas da Tabela 6.1 (cargas positivas sobre o cobre), bem como em trabalhos prévios com  $B_{12}N_{12}$  dopado com gálio e magnésio [63] e manganês e ferro [72].

**Figura 6.2** – Estruturas otimizadas dos complexos  $B_{12}N_{12}$ -CO (a),  $CuB_{11}N_{12}$ -CO (b),  $B_{12}N_{11}Cu$ -CO (c),  $Cu@B_{12}N_{12}$ -CO (d),  $Cu@b_{64}$ -CO (e) e  $Cu@b_{66}$ -CO (f).



Fonte: Autoria própria, 2023.

Os valores de  $E_{ads}$ ,  $\vec{\mu}$ ,  $d_{gaiola-CO}$ ,  $d_{C-O}$ ,  $\nu_{C-O}$ ,  $\theta$  (que corresponde ao menor ângulo B-C-O ou Cu-C-O) e  $\Delta G_{ads}$  para todos os sistemas estudados após interação com monóxido de carbono estão resumidos na Tabela 6.2. A energia de adsorção quando o CO foi adsorvido

na superfície do  $B_{12}N_{12}$  foi igual a -0,07 eV, que é bem inferior ao valor -0,28 eV obtido no capítulo anterior com o mesmo funcional (vide Tabela 5.2), tal diferença reside no fato de no capítulo 5 não ter sido utilizado a correção de BSSE. O valor de  $E_{ads}$  mostra claramente que o gás CO é fisicamente adsorvido na nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ . Em outras palavras, a adsorção de CO na superfície pura do  $B_{12}N_{12}$  é fraca, e o valor de  $\Delta G_{ads} > 0$  indica um processo não espontâneo. Contudo, verificou-se que o desempenho da adsorção do CO foi aprimorado devido à introdução do átomo de Cu (adsorção química e  $\Delta G_{ads} < 0$ ). No entanto, os valores de  $E_{ads}$  dos complexos  $B_{12}N_{11}Cu-CO$ ,  $Cu@B_{12}N_{12}-CO$ ,  $Cu@b_{64}-CO$  e  $Cu@b_{66}-CO$  foram superiores (mais negativos) a -1,0 eV, limitando, assim, a aplicação como sensor, pois torna o processo de adsorção irreversível [35,36,139]. Por outro lado, a nanogaiola  $CuB_{11}N_{12}$  apresentou um valor para a energia de adsorção entre -0,3 eV  $< E_{ads} < -1,0$  eV [36,139], mostrando que a interação entre  $CuB_{11}N_{12}$  e o gás CO foi moderada e adequada para aplicação na detecção do CO.

Uma compreensão aprofundada do processo de ligação entre o CO e as nanogaiolas requer conhecimento de parâmetros geométricos, espectroscópicos e eletrônicos relevantes. O maior aumento no momento dipolo foi para a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  seguida de  $Cu@B_{12}N_{12}$  e  $CuB_{11}N_{12}$ , mas um efeito contrário foi observado para a interação do CO com as demais nanogaiolas, ou seja, houve uma diminuição do momento dipolo, esse comportamento reflete diretamente na transferência de cargas após a interação das nanogaiolas com o CO.

Outra observação importante é que os resultados indicaram um aumento no comprimento da ligação C–O, devido à doação de elétrons de orbitais ocupados de boro ou cobre para orbitais  $\pi^*$  vazios de monóxido de carbono, que é a retrodoação (do inglês, *back-bonding*), com exceção das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  e  $CuB_{11}N_{12}$  em que houve uma diminuição no comprimento da ligação C–O em relação ao CO livre (não ligado à nanogaiola), revelando que para essas duas estruturas o efeito da doação  $\sigma$  é mais eficaz do que a doação  $\pi$ . Essa transferência de elétrons pode ser explicada usando as cargas de Mulliken e NPA, em que valores positivos indicam preferencialmente doação  $\sigma$  ( $CO \rightarrow$  nanogaiola), enquanto valores negativos revelam a preponderância da retrodoação (nanogaiola  $\rightarrow CO$ ). Assim, a partir dos dados apresentados na Tabela 6.2, é possível verificar que existe uma relação inversamente proporcional entre  $d_{gaiola-CO}$  e  $d_{C-O}$ , indicando que uma diminuição de  $d_{gaiola-CO}$  resultou em um aumento de  $d_{C-O}$ , e um aumento da interação entre as nanogaiolas e o CO. Além disso, o aumento de  $d_{C-O}$  foi acompanhado por uma diminuição do ângulo (B ou Cu)-C-O de 179,14° para  $B_{12}N_{12}$  para 134,75° para  $Cu@B_{12}N_{12}$ , indicando que desvios maiores nos ângulos (cada vez menores que 180°), acarretam em interações mais fortes entre as nanogaiolas e o CO.

**Tabela 6.2** – Os valores calculados de energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), momento dipolo ( $\vec{\mu}$ ), comprimento de ligação gaiola–CO ( $d_{gaiola-CO}$ ), comprimento de ligação C–O ( $d_{C-O}$ ), frequência de estiramento C–O ( $\nu_{C-O}$ ), ângulo de ligação ( $\theta$ ) e variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}$ ) para todos os complexos entre CO e as nanogaiolas.

| Sistema                                | $E_{ads}$ / eV | $\vec{\mu}$ / Debye | $d_{gaiola-CO}$ / Å | $d_{C-O}$ / Å | $\nu_{C-O}$ / cm <sup>-1</sup> | $\theta$ / ° | $\Delta G_{ads}$ / eV |
|----------------------------------------|----------------|---------------------|---------------------|---------------|--------------------------------|--------------|-----------------------|
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -CO    | -0,07          | 3,50                | 1,716               | 1,141         | 2155,91                        | 179,14       | +0,19                 |
| CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -CO  | -0,60          | 2,64                | 1,866               | 1,145         | 2137,59                        | 174,69       | -0,63                 |
| B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Cu-CO  | -1,04          | 1,35                | 1,845               | 1,158         | 2047,69                        | 175,33       | -1,16                 |
| Cu@b <sub>64</sub> -CO                 | -1,23          | 1,29                | 1,780               | 1,166         | 2015,70                        | 160,57       | -1,50                 |
| Cu@b <sub>66</sub> -CO                 | -1,17          | 1,81                | 1,799               | 1,168         | 2005,07                        | 159,92       | -1,47                 |
| Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -CO | -1,08          | 4,67                | 1,604               | 1,197         | 1870,61                        | 134,75       | -1,87                 |
| CO                                     | -              | 0,10                | -                   | 1,147         | 2124,61                        | -            | -                     |

Fonte: Autoria própria, 2023.

Outra abordagem que tem sido utilizada para interpretar a retrodoação envolve a análise das frequências vibracionais  $\nu_{C-O}$ , conforme relatado anteriormente, por nós, para complexos de ferro [149]. Os valores mais baixos de  $\nu_{C-O}$  nesses complexos indicam uma alta doação  $\pi$ , com uma forte ligação entre as nanogaiolas e a molécula de CO. Conforme mostrado na Tabela 6.2, os valores de  $\nu_{C-O}$  dos complexos  $B_{12}N_{12}-CO$  e  $CuB_{11}N_{12}-CO$  foram maiores do que os da molécula de CO isolada. Para os demais complexos houve uma diminuição em  $\nu_{C-O}$ , indicando que para as nanogaiolas  $B_{12}N_{11}Cu$ ,  $Cu@B_{12}N_{12}$ ,  $Cu@b_{64}$  e  $Cu@b_{66}$ , a interação com CO foi mais forte. Essa interpretação é confirmada pelas altas  $E_{ads}$  observadas (na faixa de -1,04 a -1,23 eV). Uma outra explicação para a grande  $\pi$ -back-bonding, baseia-se no fato de que o gap entre o  $E_{HOMO}$  (nanogaiola) e o  $E_{LUMO}$  (monóxido de carbono) precisa ser pequeno. Por exemplo, o  $E_{HOMO}$  de  $B_{12}N_{12}$  e  $Cu@B_{12}N_{12}$  é de cerca de -6,71 e -3,34 eV, respectivamente. Observou-se que o gap entre  $E_{LUMO}$  (CO) e  $E_{HOMO}$  ( $B_{12}N_{12}$ ) é muito grande para que a  $\pi$ -back-bonding seja mais efetiva ( $\Delta_{gap}[HOMO(B_{12}N_{12})-LUMO(CO)] = 5,13$  eV, e  $\nu_{C-O} = 2155,91$   $cm^{-1}$ ), mas para o  $Cu@B_{12}N_{12}$  é muito pequeno, logo se tem uma  $\pi$ -back-bonding mais efetiva ( $\Delta_{gap}[HOMO(Cu@B_{12}N_{12})-LUMO(CO)] = 1,76$  eV e  $\nu_{C-O} = 1870,61$   $cm^{-1}$ ), indicando que a  $\pi$ -back-bonding é mais eficaz para a nanogaiola  $Cu@B_{12}N_{12}$ . Portanto, pode-se inferir que para as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  e  $CuB_{11}N_{12}$ , o principal mecanismo seja via doação  $\sigma$  ( $CO \rightarrow$  nanogaiola) que encurta a ligação C-O de 1,15 Å (CO livre) para 1,14 Å ( $B_{12}N_{12}-CO$  e  $CuB_{11}N_{12}-CO$ ). Destaca-se que tal constatação é corroborada pela análise de transferência de carga ( $Q_{CT}$ ).

Os valores de  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ ,  $E_{gap}$ ,  $\Delta E_{gap}$  e  $Q_{CT}$  para todos os sistemas estudados após interação com monóxido de carbono estão resumidos na Tabela 6.3. Observou-se, claramente, que as energias dos orbitais HOMO e LUMO foram alteradas após a interação com monóxido de carbono, essa mudança refletiu diretamente na variação do  $E_{gap}$ . Uma visão mais detalhada das mudanças no  $E_{gap}$  é obtida na Figura 6.3 (os valores são apresentados antes e depois da interação com a molécula de CO). Eles são principalmente o spin-singlete para as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$ ,  $CuB_{11}N_{12}$  e  $B_{12}N_{11}Cu$  e o spin-duplete para as nanogaiolas  $Cu@b_{66}$ ,  $Cu@b_{64}$  e  $Cu@B_{12}N_{12}$ . Os valores de  $E_{gap}$  para o spin-duplete referem-se aos orbitais moleculares spin-alfa -  $\alpha$ ). Apesar da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  ter uma alta sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap} = 47\%$ ) e uma grande transferência de carga ( $Q_{CT} = +0,43$  |e| e  $Q_{CT} = +0,18$  |e| NPA e Mulliken, respectivamente), conforme discutido anteriormente, o valor de  $E_{ads}$  para esta nanogaiola impede uma possível aplicação como sensor de CO. Quanto à alta taxa de transferência de carga, mesmo com uma adsorção puramente física, isso pode ser explicado em termos da grande variação do momento dipolo da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  (de zero a 3,50 Debye).



**Tabela 6.3** – Os valores calculados de energia do HOMO ( $E_{HOMO}$ ), energia do LUMO ( $E_{LUMO}$ ) e gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ), sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ) e transferência de carga ( $Q_{CT}$ ) para todos os complexos entre CO e as nanogaiolas.

| Sistema                                | $E_{HOMO}$ / eV    | $E_{LUMO}$ / eV    | $E_{gap}$ / eV    | $\Delta E_{gap}$ / % | $Q_{CT}$ /  e  <sup>a</sup> |
|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|----------------------|-----------------------------|
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -CO    | -6,32              | -3,56              | 2,76              | 47,0                 | 0,18 (0,43)                 |
| CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -CO  | -5,93              | -5,24              | 0,69              | 81,6                 | 0,18 (0,17)                 |
| B <sub>12</sub> N <sub>11</sub> Cu-CO  | -4,76              | -3,56              | 1,20              | 16,7                 | 0,06 (0,02)                 |
| Cu@b <sub>64</sub> -CO                 | -4,03 <sup>α</sup> | -2,81 <sup>α</sup> | 1,22 <sup>α</sup> | 35,1 <sup>α</sup>    | -0,03 (-0,15)               |
| Cu@b <sub>66</sub> -CO                 | -3,89 <sup>α</sup> | -2,74 <sup>α</sup> | 1,15 <sup>α</sup> | 41,3 <sup>α</sup>    | -0,05 (-0,17)               |
| Cu@B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -CO | -3,14 <sup>α</sup> | -2,21 <sup>α</sup> | 0,93 <sup>α</sup> | 26,2 <sup>α</sup>    | -0,18 (-0,13)               |
| CO                                     | -8,70              | -1,58              | 7,12              | -                    | 0,00 (0,00)                 |

<sup>a</sup> carga Mulliken (fora dos parênteses) e carga NPA (dentro dos parênteses).

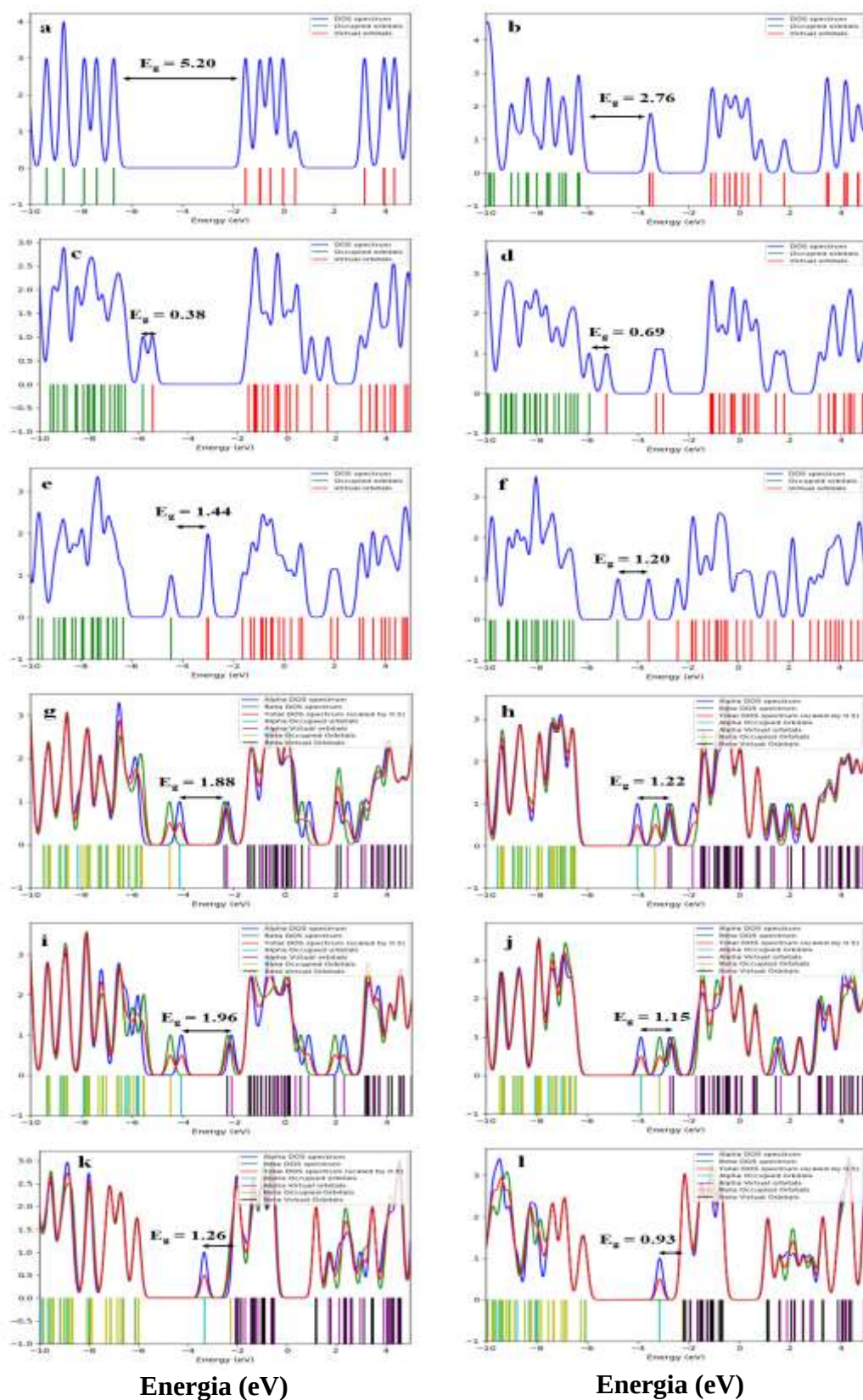
<sup>α</sup> elétrons alfa –  $\alpha$  (↑).

Fonte: Autoria própria, 2023.

Além disso, os gráficos de densidade de estados - DOS (Figura 6.3) e os resultados apresentados na Tabela 6.3 revelaram mudanças significativas para os sistemas B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Cu-CO, Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-CO, Cu@b<sub>64</sub>-CO e Cu@b<sub>66</sub>-CO, porém menores que os valores de sensibilidade eletrônica obtidos para o sistema B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-CO, indicando que a nanogaiola pura é mais sensível para detecção do monóxido de carbono em comparação a esses quatro sistemas. No entanto, como os valores da  $E_{ads}$  (intervalo variando entre -1,04 e -1,23 eV) da molécula de CO nas nanogaiolas B<sub>12</sub>N<sub>11</sub>Cu-CO, Cu@B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, Cu@b<sub>64</sub> e Cu@b<sub>66</sub> é muito grande, estes valores refletem em um tempo de recuperação superior a 12 horas [35], o que impossibilitaria a aplicação como sensor de gás para monóxido de carbono, visto que o reuso da nanogaiola, nesse caso, seria inviável por conta da adsorção irreversível do CO e do alto tempo de recuperação. Contudo, foi a nanogaiola CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> que apresentou a maior sensibilidade eletrônica, em comparação aos outros sistemas ( $\Delta E_{gap}$  = 81,3 eV) e um valor de  $E_{ads}$  adequado para aplicação como sensor para a detecção da molécula de CO, mostrando, dessa forma, que a interação entre CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> e o gás CO foi sensível, com maior valor de  $\Delta E_{gap}$ , e moderada, com valor  $E_{ads}$  entre -0,3 e -1,0 eV [36,139].

**Figura 6.3** – Diagramas de densidade de estados (DOS) das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  (a),  $CuB_{11}N_{12}$  (c),  $B_{12}N_{11}Cu$  (e),  $Cu@b_{64}$  (g),  $Cu@b_{66}$  (i) e  $Cu@B_{12}N_{12}$  (k) isoladas antes e depois da interação com monóxido de carbono ( $B_{12}N_{12}-CO$  (b),  $CuB_{11}N_{12}-CO$  (d),  $B_{12}N_{11}Cu-CO$  (f),  $Cu@b_{64}-CO$  (h),  $Cu@b_{66}-CO$  (j) e  $Cu@B_{12}N_{12}-CO$  (l)).

Densidade de estados (elétrons/eV)



Energia (eV)

Energia (eV)

Fonte: Autoria própria, 2023.

Vale ressaltar que esses resultados são corroborados pelas análises realizadas ao longo deste capítulo, mostrando consistência nos dados obtidos. Além disso, os sensores de resistividade que refletem a resposta sensível do material ao gás dependem da mudança de condutividade que pode ser detectada. Portanto, a condutividade elétrica é um parâmetro significativo a ser considerado em aplicações de sensores quimiorresistivos de gás. A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) do  $B_{12}N_{12}$  puro e do  $B_{12}N_{12}$  modificado antes e depois da adsorção de moléculas de gás CO foi calculada da seguinte forma [33,34,150,151]:

$$\sigma = AT^{3/2} e^{-E_{gap}/2k_B T}, \quad (6.6)$$

onde  $A$  (elétron/m<sup>3</sup> K<sup>3/2</sup>) é uma constante,  $T$  é a temperatura termodinâmica (K),  $E_{gap}$  é o gap HOMO-LUMO e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Esta equação mostra que a condutividade elétrica das nanogaiolas mudará exponencialmente com uma mudança no  $E_{gap}$  devido ao aumento da população de elétrons de condução. Notavelmente, esta relação está de acordo com os resultados experimentais obtidos para estruturas ZnO dopadas com alumínio [33,152]. Por fim, a partir da análise dos resultados de mudança do  $E_{gap}$ , pode-se inferir que o sistema  $CuB_{11}N_{12}$  mostrou-se como um material promissor para determinação de monóxido de carbono.

Outro parâmetro importante para determinar a possibilidade de os sistemas serem utilizados como sensores, refere-se ao tempo de recuperação. Esta informação é útil para as aplicações de nanogaiolas para detecção de CO, porque altos valores de  $E_{ads}$  estão associados a longos tempos de recuperação, e os sensores são limitados pela dessorção do CO das nanogaiolas. Essas informações podem ser obtidas usando a relação entre  $E_{ads}$  e o tempo de recuperação ( $\tau$ ) [35,36,153,154]:

$$\tau = v_0^{-1} e^{-E_{ads}/k_B T}, \quad (6.7)$$

onde  $v_0$  é a frequência tentativa (10<sup>12</sup> s<sup>-1</sup>) [35,36,135,136,139] e os outros termos já foram definidos anteriormente. Como a dessorção é o processo inverso da adsorção, assume-se que o valor de  $E_{ads}$  é igual à barreira de energia ( $E_{ativ}$ ) da dessorção. Com base na equação 6.7, Peng et al. [35] previram que o tempo de recuperação de sensores de NO<sub>2</sub> baseados em nanotubos de carbono, para uma faixa de energia de adsorção entre -0,34 a -0,79 eV, resulta em tempos de recuperação variando entre 5  $\mu$ s e 16 s, enquanto que para uma energia de adsorção de -1 eV, tem-se um tempo de recuperação igual a 12 h.

Kaewmaraya et al. [36] destacam que um valor adequado de  $E_{ads}$  é necessário no desenvolvimento de um novo sensor químico para detecção do gás CO. Uma energia de adsorção fraca (-0,07 eV) é caracterizada por uma adsorção física da molécula de gás CO na

superfície  $B_{12}N_{12}$  pura (classificada como uma interação fraca de van der Waals), e uma ligação química não é formada entre a superfície do sensor e o gás molécula. Isso não é adequado para um sensor de gás CO e tem um tempo de recuperação muito baixo de 15,2 ps. No entanto, como a interação entre CO e as nanogaiolas  $B_{12}N_{11}Cu$ ,  $Cu@B_{12}N_{12}$ ,  $Cu@b_{64}$  e  $Cu@b_{66}$  é uma forte quimissorção ( $E_{ads}$  variando de -1,04 a -1,23 eV), o ciclo de adsorção-dessorção é prolongado. Isso, também, não é bom para a aplicação do dispositivo, pois não permite a reutilização da nanogaiola como sensor de gás CO e possui um tempo de recuperação maior ( $\tau > 12$  h). Os dados indicam que, para 298,15 K (temperatura ambiente), o tempo de recuperação é de 14 ms para a adsorção da molécula de CO na nanogaiola  $CuB_{11}N_{12}$ . Para aplicações de sensores, esse tempo de recuperação é adequado, mostrando que a interação entre  $CuB_{11}N_{12}$  e CO foi moderada. Portanto, a nanogaiola  $CuB_{11}N_{12}$  constitui-se como um material promissor e de resposta rápida para a detecção de CO. No entanto, para entender melhor a variação no tempo de recuperação, usou-se três frequências tentativas diferentes ( $1,0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  (infravermelho),  $5,2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$  (luz amarela) e  $1,0 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$  (ultravioleta)) e três temperaturas diferentes (298,15 K, 398,15 K e 498,15 K) [155]. Os tempos de recuperação calculados para  $CuB_{11}N_{12}$ -CO variaram de 117 ps a 14 ms para as diferentes frequências tentativas e temperaturas, conforme mostrado na Tabela 6.4. Confirmou-se, dessa forma, que, a 298,15 K e  $1,0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , o tempo de recuperação calculado para a nanogaiola  $CuB_{11}N_{12}$  é promissor para aplicações na detecção do gás tóxico CO.

**Tabela 6.4** – Os valores calculados do tempo de recuperação ( $\tau$ ) para a adsorção de CO sobre as nanogaiolas  $CuB_{11}N_{12}$  usando três frequências tentativa e três temperaturas diferentes.

| Luz           | $\nu_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | Tempo de recuperação |                     |                    |
|---------------|---------------------------------|----------------------|---------------------|--------------------|
|               |                                 | 298.15 K             | 398.15 K            | 498.15 K           |
| Infravermelho | $1,0 \times 10^{12}$            | 13,8 ms              | 39,36 $\mu\text{s}$ | 1,18 $\mu\text{s}$ |
| Amarelo       | $5,2 \times 10^{14}$            | 23,12 $\mu\text{s}$  | 76,00 ns            | 2,0 ns             |
| Ultravioleta  | $1,0 \times 10^{16}$            | 1,20 $\mu\text{s}$   | 4,0 ns              | 117,06 ps          |

Fonte: Autoria própria, 2023.

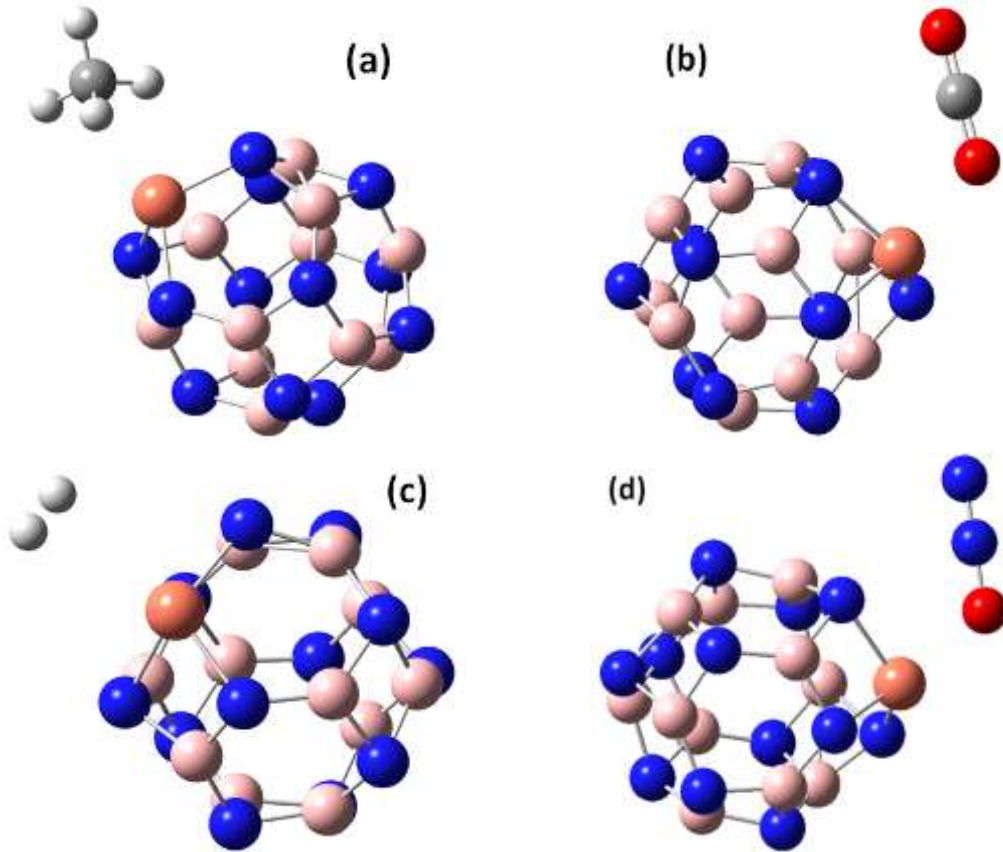
Além da sensibilidade eletrônica e do tempo de recuperação, a detecção seletiva de CO é um requisito primordial para aplicações em sensores. A seletividade da nanogaiola  $CuB_{11}N_{12}$  aos gases considerados (CO e interferentes) foi avaliada calculando a resposta do sensor ( $S$ ) e o coeficiente de seletividade ( $\kappa$ ) usando as seguintes equações [156-161]:

$$S = \frac{|R_{gás} - R_{puro}|}{R_{puro}} = \frac{\left| \frac{1}{\sigma_{gás}} - \frac{1}{\sigma_{puro}} \right|}{\frac{1}{\sigma_{puro}}} = \frac{|\sigma_{puro} - \sigma_{gás}|}{\sigma_{gás}}, \quad (6.8)$$

$$\kappa_{CO-int} = \frac{S_{CO}}{S_{int}} \quad (6.9)$$

onde  $\sigma_{gás}$  representa a condutividade do gás adsorvido na superfície da nanogaiola  $CuB_{11}N_{12}$ ,  $\sigma_{puro}$  é a condutância da nanogaiola  $CuB_{11}N_{12}$  isolada e a resistência ( $R$ ) é inversamente proporcional à condutividade elétrica (que é definida na equação 6.6). Na equação 6.9,  $S_{CO}$  e  $S_{int}$  indicam sensibilidade para o gás CO e alguns gases interferentes comumente usados em estudos experimentais anteriores relatados na literatura ( $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $H_2$  e  $CH_4$ ) [159-163]; e  $\kappa_{CO-int}$  representam a razão da sensibilidade entre o CO e um gás interferente. Em outras palavras, a seletividade é a capacidade de um sensor de gás para detectar um gás específico em uma mistura de gases [164]. Além disso, para fins ilustrativos, as estruturas otimizadas são mostradas na Figura 6.4 e as frequências vibracionais dos complexos  $CuB_{11}N_{12}-CO_2$ ,  $CuB_{11}N_{12}-N_2O$ ,  $CuB_{11}N_{12}-H_2$  e  $CuB_{11}N_{12}-CH_4$  são apresentadas no Apêndice C.

**Figura 6.4** – Estruturas otimizadas dos sistemas  $CuB_{11}N_{12}-CH_4$  (a),  $CuB_{11}N_{12}-CO_2$  (b),  $CuB_{11}N_{12}-H_2$  (c) e  $CuB_{11}N_{12}-N_2O$  (d).



Fonte: Autoria própria, 2023.

A energia de adsorção, o gap HOMO-LUMO, a transferência de carga, a sensibilidade e a seletividade são mostrados na Tabela 6.5, que mostra que a nanogaiola  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$  é mais sensível ao monóxido de carbono do que os outros gases estudados, indicando que o CO pode ser detectado seletivamente pelo sistema  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$ . Além disso, o sistema  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$ -CO apresentou os maiores valores de  $E_{ads}$  (mais negativos) e a maior transferência de carga em relação aos demais sistemas que utilizam gases interferentes. Quanto à seletividade, observamos que foi possível diferenciar o CO de todos os gases interferentes estudados e que o maior coeficiente de seletividade foi para o par CO/ $\text{H}_2$  e o menor para o par CO/ $\text{N}_2\text{O}$ . Vale ressaltar que quanto maior o coeficiente de seletividade, maior a diferenciação entre os gases.

**Tabela 6.5** – Os valores calculados de energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ), sensibilidade ( $S$ ), coeficiente de seletividade ( $\kappa_{CO-int}$ ) e transferência de carga ( $Q_{CT}$ ) para os complexos entre a nanogaiola  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$  e os gases CO,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ .

| Sistema                                               | $E_{ads} / \text{eV}$ | $E_{gap} / \text{eV}$ | $S$    | $\kappa_{CO-int}$ | $Q_{CT} /  e ^a$ |
|-------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------|-------------------|------------------|
| $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$ -CO                    | -0,60                 | 0,69                  | 416,04 | -                 | 0,18 (0,17)      |
| $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$ - $\text{CH}_4$        | -0,26                 | 0,58                  | 48,05  | 8,65              | 0,12 (0,05)      |
| $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$ - $\text{CO}_2$        | -0,43                 | 0,60                  | 71,58  | 5,81              | 0,10 (0,09)      |
| $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$ - $\text{H}_2$         | -0,05                 | 0,44                  | 2,22   | 187,41            | 0,04 (0,03)      |
| $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$ - $\text{N}_2\text{O}$ | -0,44                 | 0,61                  | 86,93  | 4,79              | 0,01 (0,11)      |

<sup>a</sup> carga Mulliken (fora dos parênteses) e carga NPA (dentro dos parênteses).

Fonte: Autoria própria, 2023.

Por fim, a partir dos dados apresentados neste capítulo, o desempenho da nanogaiola  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$  para a detecção do gás CO foi comparado com os resultados publicados em estudos anteriores relatados na literatura [16,33,37,63,72,93,136,165,166]. Isso está resumido na Tabela 6.6, ressalta-se que a temperatura operacional para todos os estudos foi de 298,15 K (temperatura ambiente). Além disso, o  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$  apresentou um tempo de recuperação adequado ( $\tau = 14$  ms), uma maior seletividade para o gás CO, comparado aos gases  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ , e a maior resposta de gás ( $\Delta E_{gap} = 81,6\%$ ) em comparação com outros materiais testados neste capítulo. Portanto, pode-se concluir que a nanogaiola  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$  constitui-se como um material promissor para a detecção do gás tóxico CO, devido ao seu baixo tempo de recuperação e maiores sensibilidade e seletividade.

**Tabela 6.6** – Comparação de diferentes materiais para a detecção de monóxido de carbono.

| Sensor                             | Funcional          | $E_{ads}$ / eV      | $\Delta E_{gap}$ / % | Referências |
|------------------------------------|--------------------|---------------------|----------------------|-------------|
| AlB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  | M06-2X             | -0,85 <sup>c</sup>  | 50,42                | [16]        |
| AlZn <sub>11</sub> O <sub>12</sub> | B3LYP <sup>a</sup> | -0,63 <sup>d</sup>  | 27,15                | [33]        |
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub>    | B97D <sup>a</sup>  | -0,28 <sup>b</sup>  | 47,00                | [37]        |
| GaB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  | PBE-D              | -0,668 <sup>c</sup> | 60,16                | [63]        |
| GeB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  | PBE-D              | -0,163 <sup>c</sup> | 11,68                | [63]        |
| MgB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  | PBE-D              | -0,871 <sup>c</sup> | 6,69                 | [63]        |
| MnB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  | B3LYP-D3           | -0,51 <sup>c</sup>  | 14,37                | [72]        |
| FeB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  | B3LYP-D3           | -0,76 <sup>c</sup>  | 2,87                 | [72]        |
| Pt-CNT                             | B3LYP              | -0,56 <sup>b</sup>  | 18,5                 | [93]        |
| C <sub>80</sub> H <sub>30</sub>    | B3LYP-D            | -0,47 <sup>c</sup>  | 18,5                 | [136]       |
| GaZn <sub>11</sub> O <sub>12</sub> | B3LYP <sup>a</sup> | -0,53 <sup>b</sup>  | 28,1                 | [165]       |
| Al-BNNT                            | PBE                | -1,26 <sup>b</sup>  | 45,6                 | [166]       |
| Ga-BNNT                            | PBE                | -1,08 <sup>b</sup>  | 40,6                 | [166]       |
| CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub>  | B97D               | -0,60 <sup>c</sup>  | 81,6                 | Esta tese   |

<sup>a</sup> Outros funcionais foram testados.<sup>b</sup> Valores sem correção de BSSE.<sup>c</sup> Valores com correção de BSSE.<sup>d</sup> Valor de  $\Delta H_{ads}$ .

Fonte: Autoria própria, 2023.

## 7 NANOGAIOLAS $\text{MB}_{11}\text{N}_{12}$ ( $\text{M} = \text{Fe-Zn}$ ) PARA DETECÇÃO DE CLORETO DE CIANOGENIO: UM ESTUDO DE DFT

### 7.1 Introdução

Nos últimos anos, muitos estudos teóricos, baseados em DFT, têm explorado as possíveis aplicações de nanoestruturas baseadas em materiais de nitreto de boro como sensores de gases tóxicos, devido ao potencial dessas nanoestruturas para detecção rápida, bem como suas altas sensibilidade e seletividade [131,133,134,167]. Em particular a nanogaiola  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  modificada tem recebido atenção considerável da comunidade científica, pois a sensibilidade, a capacidade de adsorção e a seletividade são aprimoradas pela adição de átomos metálicos [14,16,38,65,72,73,147,168].

Um gás que tem chamado a atenção devido ao seu alto poder de letalidade é o cloreto de cianogênio (CNCl). A molécula de CNCl corresponde a um gás altamente tóxico e asfixiante para o ser humano, e a exposição ao CNCl, mesmo que por um curto período, pode ser fatal [169-171]. A capacidade preferencial do CNCl combinada com o ferro (III) da citocromo oxidase nas mitocôndrias explica sua alta toxicidade para humanos [172]. Devido à sua letalidade, o CNCl foi usado para fins de guerra na Primeira Guerra Mundial e é classificado como um agente de guerra química [173-175].

Devido aos perigos do CNCl, é necessário desenvolver métodos para detecção de cloreto de cianogênio. O método padrão para a análise de CNCl é baseado principalmente em cromatografia gasosa, seguida de detecção por espectrometria de massa (GC-MS) [176,177]. Uma possibilidade promissora, pelo menos do ponto de vista teórico, para a detecção de CNCl está relacionada ao uso de nanogaiolas  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  [48,61,69]. Nesse sentido, o estudo e desenvolvimento de sensores para detecção de CNCl é viável e necessário para evitar problemas de saúde potencialmente graves em humanos. Recentemente, estudos teóricos foram conduzidos sobre a interação das nanogaiolas com outras moléculas, revelando seu potencial para aplicação como sensores químicos [11,29-31,50,70,71,178].

Além disso, a interação do gás CNCl com várias superfícies foi investigada em estudos anteriores relatados na literatura. Bhuvaneswari *et al* [179] mostraram que a nanofita de arseneno pode ser usada como um sensor químico para detectar as moléculas de HCN e CNCl. Movlaroooy e Fadradi [132] demonstraram que o comprimento e o diâmetro dos nanotubos de nitreto de boro (BNNT) não têm efeito significativo sobre o processo de adsorção do CNCl. Em outro estudo, foi demonstrado que o nanotubo de nitreto de boro dopado com



alumínio apresentou-se mais sensível para detectar gás CNCl em comparação com o dopado com gálio [180]. Já Snehha *et al.* [181] mostraram que as nanofolhas de fosforeno vermelho podem ser usadas para detectar a presença do cloreto de cianogênio (CNCl) e do fluoreto de cianogênio (CNF). Zhu *et al.* [182] demonstraram que, sob ambiente com O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, o grafeno dopado com Au tem uma boa seletividade para CNCl. A detecção seletiva de CNCl em nanofolhas de  $\theta$ -fosforeno foi relatada por Jyothi *et al.* [183]. Os autores observaram que a superfície da nanofolha de  $\theta$ -fosforeno poderia ser usada como um sensor químico para os gases tóxicos HCN e CNCl. Já Rouhani [184] demonstrou que a dopagem do grafeno com B aumentou significativamente a reatividade, bem como a sensibilidade eletrônica, que foi de 0,02% (puro) para 22,35% (grafeno dopado com B), para detecção do gás CNCl. Pakravan e Siadati [185] demonstraram que a nanogaiola C<sub>20</sub> pode ser usada como sensor para detecção de agentes químicos, como o CNCl, e tem um desempenho muito melhor do que o grafeno. Vessally *et al.* [186] observaram que a reatividade (R) com CNCl de diferentes formas de B<sub>24</sub>N<sub>24</sub> pura e dopada com Al segue a ordem:  $R_{\text{cage}} > R_{\text{cone}} \gg R_{\text{folha}}$ , que está relacionada com a diminuição do  $E_{\text{gap}}$ , pois quanto menor o  $E_{\text{gap}}$  maior será a reatividade do B<sub>24</sub>N<sub>24</sub>. Além disso, eles observaram que a interação entre o CNCl e as nanoestruturas de BN dopadas com Al produziu um aumento na condutividade elétrica, permitindo a detecção de moléculas de CNCl. Esses estudos anteriores foram a motivação para estudar a interação do gás tóxico CNCl com nanogaiolas B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> modificadas com metais de transição para promover a detecção desse gás no ambiente.

No entanto, ressalta-se que nenhum estudo sistemático foi realizado sobre como diferentes nanogaiolas de B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> modificadas com metais de transição, como Fe, Co, Ni, Cu e Zn, agem durante a adsorção de gás tóxico CNCl. Portanto, o objetivo do estudo teórico relatado neste capítulo foi o de avaliar a influência de diferentes metais de transição na interação entre nanogaiolas MB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> (M = Fe, Co, Ni, Cu e Zn) e o gás CNCl para aplicações em sensores.

## 7.2 Metodologia Computacional

Neste capítulo, todos os cálculos de estrutura eletrônica foram baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). Usamos o programa ORCA 5.0 [187-189], com o funcional B97-3c e o conjunto de base 6-31G(d,p) para todos os átomos. O funcional B97-3c (incluindo dispersão de London (D3) e a correção de base de curto alcance (SRB) [101]) foi usado para obter energias de adsorção mais precisas, comprimentos de ligação covalente e doações  $\sigma$  e  $\pi$  na interação entre metais de transição e pequenas moléculas mais realísticas.

Além disso, a dopagem da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  resultou em cinco estruturas otimizadas ( $FeB_{11}N_{12}$ ,  $NiB_{11}N_{12}$ ,  $CoB_{11}N_{12}$ ,  $CuB_{11}N_{12}$  e  $ZnB_{11}N_{12}$ , com um átomo de boro substituído por um átomo de ferro, níquel, cobalto, cobre ou zinco, respectivamente). Ressalta-se que se optou pela dopagem, pois essa modificação mostrou-se mais ativa para a interação com o CO [73]. As estruturas consideradas foram neutras e otimizadas usando spin-singlete para as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$ ,  $CoB_{11}N_{12}$  e  $CuB_{11}N_{12}$  e duplete para as nanogaiolas  $FeB_{11}N_{12}$ ,  $NiB_{11}N_{12}$  e  $ZnB_{11}N_{12}$  antes e depois da interação com CNCl. Ademais, a ausência de frequências vibracionais imaginárias (negativas) em todos os sistemas estudados confirmou que todas as estruturas otimizadas do estado fundamental eram os verdadeiros pontos de mínimo na superfície de energia potencial (os valores de 15,60 a 2348,92  $cm^{-1}$  constam no Apêndice D).

Para investigar as propriedades eletrônicas das nanogaiolas, as transferências de carga ( $Q_{CT}$ ), para cada sistema, foram calculadas usando a população de Mulliken. A energia do gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ) foi calculada como a diferença entre a energia do orbital molecular desocupado mais baixo ( $E_{LUMO}$ ) e aquela do orbital molecular ocupado mais alto ( $E_{HOMO}$ ). A energia do nível de Fermi ( $E_{FL}$ ) foi convencionalmente calculada como a média da soma de  $E_{HOMO}$  e  $E_{LUMO}$  [11,29,40,60,64,125,155]. O programa de pós-processamento de função de onda Multiwfn foi utilizado para gerar o potencial eletrostático molecular (MEP) [190], os orbitais moleculares de fronteira (FMO), a densidade total de estado (TDOS) e a densidade parcial de estado (PDOS) [191]. O valor da sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ) para a interação entre a molécula CNCl com nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  e  $MB_{11}N_{12}$  ( $M = Fe, Co, Ni, Cu$  e  $Zn$ ) foi calculada utilizando a equação 7.1:

$$\Delta E_{gap} = \left[ \frac{E_{gap(nanogaiola-CNCl)} - E_{gap(nanogaiola)}}{E_{gap(nanogaiola)}} \right] * 100\% = \left[ \frac{\Delta E_g}{E_{gap(nanogaiola)}} \right] * 100\%, \quad (7.1)$$

onde  $E_{gap(nanogaiola-CNCl)}$  é o gap HOMO-LUMO do complexo  $B_{12}N_{12}$ -CNCl ou  $MB_{11}N_{12}$ -CNCl e  $E_{gap(nanogaiola)}$  é o gap HOMO-LUMO da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  ou  $MB_{11}N_{12}$ .

O valor da  $E_{ads}$  para a interação entre a molécula CNCl com as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  e  $MB_{11}N_{12}$  ( $M = Fe, Co, Ni, Cu$  e  $Zn$ ) foi calculada utilizando a equação 7.2:

$$E_{ads} = E_{(nanogaiola-CNCl)} - (E_{(nanogaiola)} + E_{(CNCl)}) + E_{BSSE}, \quad (7.2)$$

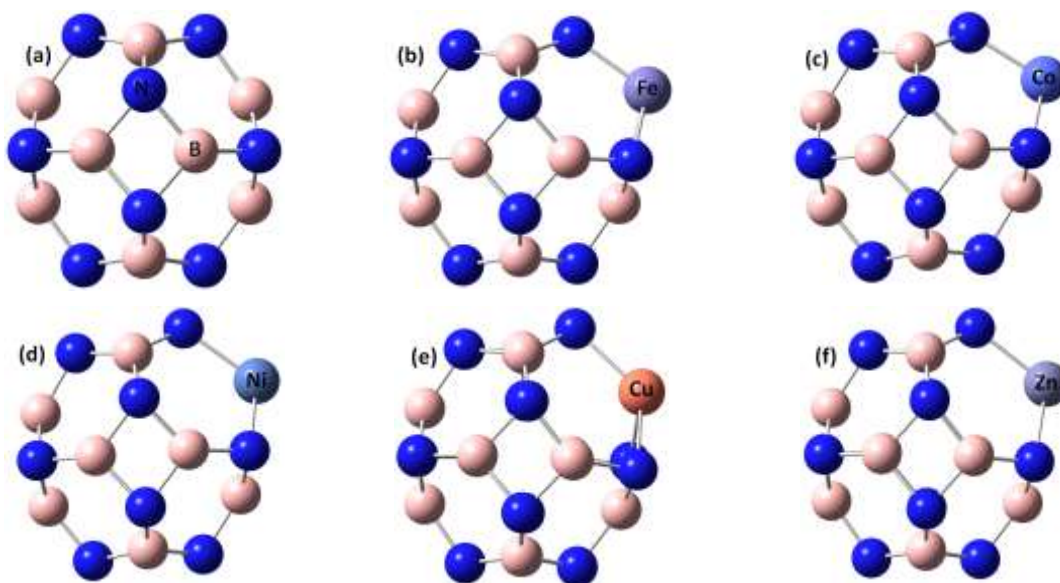
onde  $E_{(nanogaiola-CNCl)}$  é a energia total do sistema produzida pelas nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  e  $MB_{11}N_{12}$  interagindo com uma molécula de CNCl,  $E_{(nanogaiola)}$  é a energia total das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  e  $MB_{11}N_{12}$  isoladas,  $E_{(CNCl)}$  é a energia total da molécula CNCl isolada e  $E_{BSSE}$  é a correção da energia do erro de superposição do conjunto de base.

## 7.3 Resultados e Discussão

### 7.3.1 Propriedades estruturais e eletrônicas das nanogaiolas $B_{12}N_{12}$ e $MB_{11}N_{12}$

As estruturas otimizadas das nanogaiolas puras de  $B_{12}N_{12}$  e dopadas com metais de transição ( $FeB_{11}N_{12}$ ,  $CoB_{11}N_{12}$ ,  $NiB_{11}N_{12}$ ,  $CuB_{11}N_{12}$  e  $ZnB_{11}N_{12}$ ) são apresentadas na Figura 7.1. A estrutura do  $B_{12}N_{12}$  é mostrada na Figura 7.1a, com seis anéis tetragonais, oito anéis hexagonais e alta simetria ( $T_h$ ). Além disso, na Tabela 7.1 são mostrados os comprimentos de ligação (B–N), ou seja, as distâncias  $b_{66}$  e  $b_{64}$  para as nanogaiolas, sendo que para a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  as distâncias  $b_{66}$  e  $b_{64}$  são iguais a 1,438 Å e 1,483 Å, respectivamente, tais valores estão de acordo com os valores encontrados em estudos teóricos anteriores [19,23,129,146].

**Figura 7.1** – Estruturas otimizadas das nanogaiolas isoladas  $B_{12}N_{12}$  (a),  $FeB_{11}N_{12}$  (b),  $CoB_{11}N_{12}$  (c),  $NiB_{11}N_{12}$  (d),  $CuB_{11}N_{12}$  (e) e  $ZnB_{11}N_{12}$  (f).



Fonte: Autoria própria, 2023.

As estruturas da primeira linha dopadas com os metais de transição (do Fe ao Zn) são mostradas na Figura 7.1b-7.1e. Observou-se que a substituição do átomo de boro por um dos metais, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn, resultou em deformação estrutural local, com o átomo do metal de transição saindo da superfície da nanogaiola, levando assim a um aumento nos comprimentos das ligações  $b_{64}$  e  $b_{66}$ . Esse comportamento foi atribuído ao fato de que os raios atômicos dos metais de transição são maiores que o raio atômico do átomo de Boro [192]. Finalmente, destaca-se que esse efeito foi menos pronunciado para o  $CoB_{11}N_{12}$  e mais pronunciado para as nanogaiolas  $ZnB_{11}N_{12}$ , pois o Zn apresenta o maior raio atômico da série.

**Tabela 7.1** – Valores dos comprimentos de ligação ( $b_{64}$  e  $b_{66}$ ) com e sem molécula CNCl.

| Sistema          | $b_{64}$ / Å | $b_{66}$ / Å | Sistema                | $b_{64}$ / Å | $b_{66}$ / Å |
|------------------|--------------|--------------|------------------------|--------------|--------------|
| $B_{12}N_{12}$   | 1,483        | 1,438        | $B_{12}N_{12}$ -CNCl   | 1,549        | 1,497        |
| $FeB_{11}N_{12}$ | 1,824        | 1,784        | $FeB_{11}N_{12}$ -CNCl | 1,853        | 1,808        |
| $CoB_{11}N_{12}$ | 1,814        | 1,764        | $CoB_{11}N_{12}$ -CNCl | 1,850        | 1,813        |
| $NiB_{11}N_{12}$ | 1,832        | 1,833        | $NiB_{11}N_{12}$ -CNCl | 1,873        | 1,872        |
| $CuB_{11}N_{12}$ | 1,870        | 1,849        | $CuB_{11}N_{12}$ -CNCl | 1,905        | 1,912        |
| $ZnB_{11}N_{12}$ | 1,987        | 1,867        | $ZnB_{11}N_{12}$ -CNCl | 2,030        | 1,901        |

Fonte: Autoria própria, 2023.

Os resultados da Tabela 7.2 revelam que o  $E_{gap}$  do  $B_{12}N_{12}$  é de 5,24 eV, que é consistente com outros estudos [23,50,73]. Além disso, observou-se que o  $E_{gap}$  diminuiu com a dopagem de metais de transição, na faixa de 0,40–3,38 eV, esses resultados estão de acordo com dados da literatura [16,65,72,73,147]. Entre os cinco sistemas dopados com metais de transição, a maior diminuição do  $E_{gap}$  foi observada para a nanogaiola  $CuB_{11}N_{12}$ . Além disso, após a substituição do boro por metais de transição, o nível de Fermi mudou para valores mais negativos, e a mesma tendência foi observada para a energia LUMO. Por outro lado, a energia HOMO deslocou-se para valores mais positivos, o que explica o aumento observado na função trabalho e diminuição no  $E_{gap}$ . Essas diferenças no  $E_{gap}$  e no nível de Fermi podem indicar que a dopagem com diferentes metais de transição induz a diferentes interações com gás CNCl, como veremos mais à frente.

**Tabela 7.2** – Os valores das energias do HOMO ( $E_{HOMO}$ ), do LUMO ( $E_{LUMO}$ ), do nível de Fermi ( $E_{FL}$ ), da função trabalho ( $\Phi$ ) e do gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ) para os sistemas isolados.

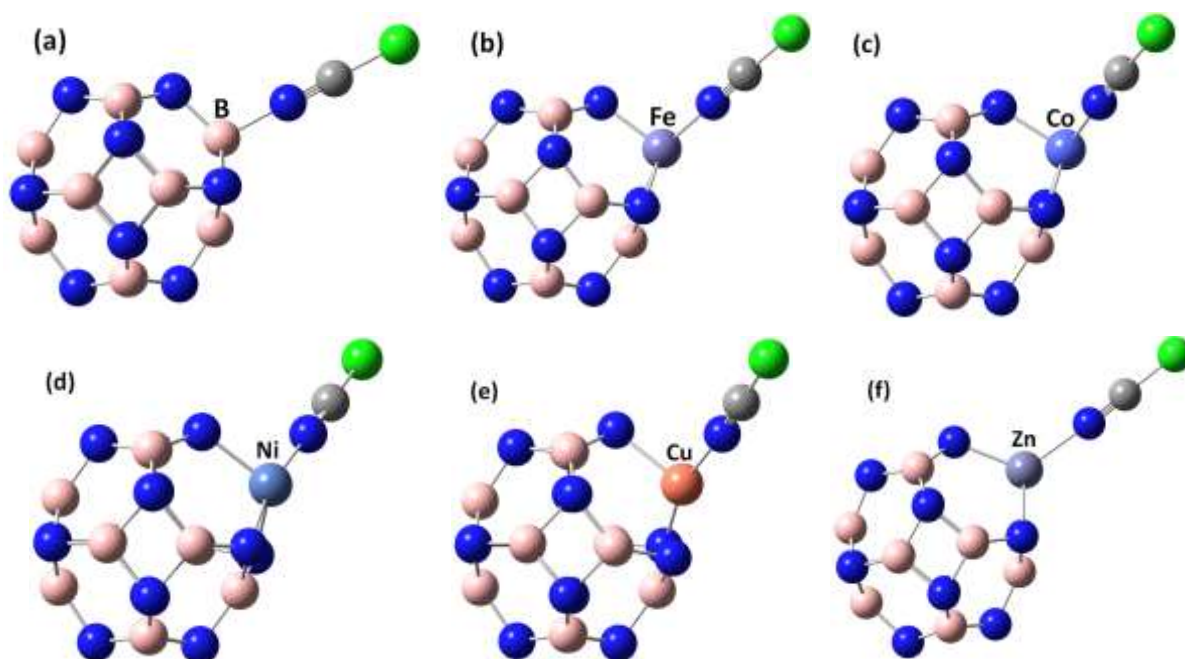
| Sistemas         | $E_{HOMO}$ / eV    | $E_{FL}$ / eV      | $E_{LUMO}$ / eV    | $\Phi$ / eV       | $E_{gap}$ / eV    |
|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| $B_{12}N_{12}$   | -6,74              | -4,12              | -1,50              | 4,12              | 5,24              |
| $FeB_{11}N_{12}$ | -5,28 <sup>a</sup> | -4,69 <sup>a</sup> | -4,10 <sup>a</sup> | 4,69 <sup>a</sup> | 1,18 <sup>a</sup> |
|                  | -4,57 <sup>b</sup> | -4,33 <sup>b</sup> | -4,10 <sup>b</sup> | 4,33 <sup>b</sup> | 0,47 <sup>b</sup> |
| $CoB_{11}N_{12}$ | -5,23              | -4,68              | -4,13              | 4,68              | 1,10              |
| $NiB_{11}N_{12}$ | -5,56 <sup>a</sup> | -5,27 <sup>a</sup> | -4,98 <sup>a</sup> | 5,27 <sup>a</sup> | 0,58 <sup>a</sup> |
|                  | -5,92 <sup>b</sup> | -5,25 <sup>b</sup> | -4,59 <sup>b</sup> | 5,25 <sup>b</sup> | 1,33 <sup>b</sup> |
| $CuB_{11}N_{12}$ | -5,86              | -5,66              | -5,46              | 5,66              | 0,40              |
| $ZnB_{11}N_{12}$ | -6,21 <sup>a</sup> | -4,52 <sup>a</sup> | -2,83 <sup>a</sup> | 4,52 <sup>a</sup> | 3,38 <sup>a</sup> |
|                  | -6,13 <sup>b</sup> | -5,87 <sup>b</sup> | -5,62 <sup>b</sup> | 5,87 <sup>b</sup> | 0,51 <sup>b</sup> |

Fonte: Autoria própria, 2023.

### 7.3.2 Propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de sistemas $MB_{11}N_{12}$ -CNCl

As estruturas otimizadas de  $B_{12}N_{12}$ -CNCl,  $FeB_{11}N_{12}$ -CNCl,  $CoB_{11}N_{12}$ -CNCl,  $NiB_{11}N_{12}$ -CNCl,  $CuB_{11}N_{12}$ -CNCl e  $ZnB_{11}N_{12}$ -CNCl são mostradas na Figura 7.2. A interação preferencial entre as nanogaiolas e o gás ocorreu pelo o átomo de nitrogênio da molécula CNCl com o átomo de boro do  $B_{12}N_{12}$  (e com o átomo metálico Fe – Zn) do  $MB_{11}N_{12}$ , que está em concordância com estudos anteriores [48,69,167,186]. Nesses estudos, foi possível observar que: i) a adsorção pelo átomo de cloro no  $B_{12}N_{12}$  é desfavorecida [48,69]; ii) os sistemas dopados com alumínio interagem pelo N do CNCl [167,186], ou seja, a parte eletrofílica da nanogaiola (boro ou metal de transição) interage com a parte nucleofílica do CNCl, que é o nitrogênio [186]. Além disso, foi observado que após a interação com CNCl houve um aumento nos comprimentos das ligações  $b_{64}$  e  $b_{66}$  (ver Tabela 7.1). Os valores  $E_{ads}$ ,  $d_{cage-CNCl}$ ,  $d_{C-N}$ ,  $\nu_{C-N}$ ,  $\theta$  (menor ângulo B-N-C ou M-N-C),  $Q_{CT}$  e  $\tau$  para todos os sistemas após a interação com CNCl estão resumidos na Tabela 7.3. A energia de adsorção para o sistema  $B_{12}N_{12}$ -CNCl foi a mais baixa em relação aos sistemas dopados com metais de transição e o sistema  $FeB_{11}N_{12}$ -CNCl apresentou a maior energia de adsorção (mais negativa). Apesar das baixas  $E_{ads}$  para  $B_{12}N_{12}$ -CNCl, o sistema foi caracterizado pela adsorção química e se mostrou viável para aplicação em sensores químicos.

**Figura 7.2** – Estruturas otimizadas dos complexos  $B_{12}N_{12}$ -CNCl (a),  $FeB_{11}N_{12}$ -CNCl (b),  $CoB_{11}N_{12}$ -CNCl (c),  $NiB_{11}N_{12}$ -CNCl (d),  $CuB_{11}N_{12}$ -CNCl (e) e  $ZnB_{11}N_{12}$ -CNCl (f).



Fonte: Autoria própria, 2023.

**Tabela 7.3** – Valores calculados de energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), comprimento da ligação nanogaiola-cloreto de cianogênio ( $d_{cage-CNCl}$ ), comprimento da ligação C–N ( $d_{C-N}$ ), frequência de estiramento ( $\nu_{C-N}$ ), ângulo de ligação ( $\theta$ ), transferência de carga ( $Q_{CT}$ ) e tempo de recuperação ( $\tau$ ) para os complexos entre CNCl e as nanogaiolas B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> e MB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>.

| Sistemas                                | $E_{ads}$ / eV | $d_{cage-CNCl}$ / Å | $d_{C-N}$ / Å | $\nu_{C-N}$ / cm <sup>-1</sup> | $\theta$ / ° | $Q_{CT}$ /  e  <sup>a</sup> | $\tau$ / s           |
|-----------------------------------------|----------------|---------------------|---------------|--------------------------------|--------------|-----------------------------|----------------------|
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> -CNCl   | -0,36          | 1,635               | 1,157         | 2348,92                        | 179,95       | +0,22                       | $1,2 \times 10^{-6}$ |
| FeB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -CNCl | -1,10          | 1,847               | 1,173         | 2209,83                        | 175,10       | +0,01                       | $3,9 \times 10^6$    |
| CoB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -CNCl | -0,97          | 1,813               | 1,169         | 2254,52                        | 176,80       | +0,05                       | 24622                |
| NiB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -CNCl | -0,80          | 1,836               | 1,164         | 2292,75                        | 179,39       | +0,13                       | 33                   |
| CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -CNCl | -0,79          | 1,875               | 1,162         | 2312,61                        | 179,57       | +0,17                       | 22                   |
| ZnB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> -CNCl | -0,75          | 2,009               | 1,163         | 2304,57                        | 179,94       | +0,16                       | 5                    |
| CNCl                                    | -              | -                   | 1,169         | 2258,27                        | -            | 0,00                        | -                    |

<sup>a</sup> Carga Mulliken positiva indica que a transferência de carga ocorre do CNCl para as nanogaiolas.

Fonte: Autoria própria, 2023.

Nesse sentido, um outro parâmetro importante para determinar a possibilidade de empregar nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  e  $MB_{11}N_{12}$  para detecção de CNCl é o tempo de recuperação ( $\tau$ ), que é apresentado na Tabela 7.3. Essa informação pode ser obtida usando a relação entre  $E_{ads}$  e o  $\tau$  [35,36,73,135,139]:

$$\tau = v_0^{-1} e^{-E_{ads}/k_B T}, \quad (7.3)$$

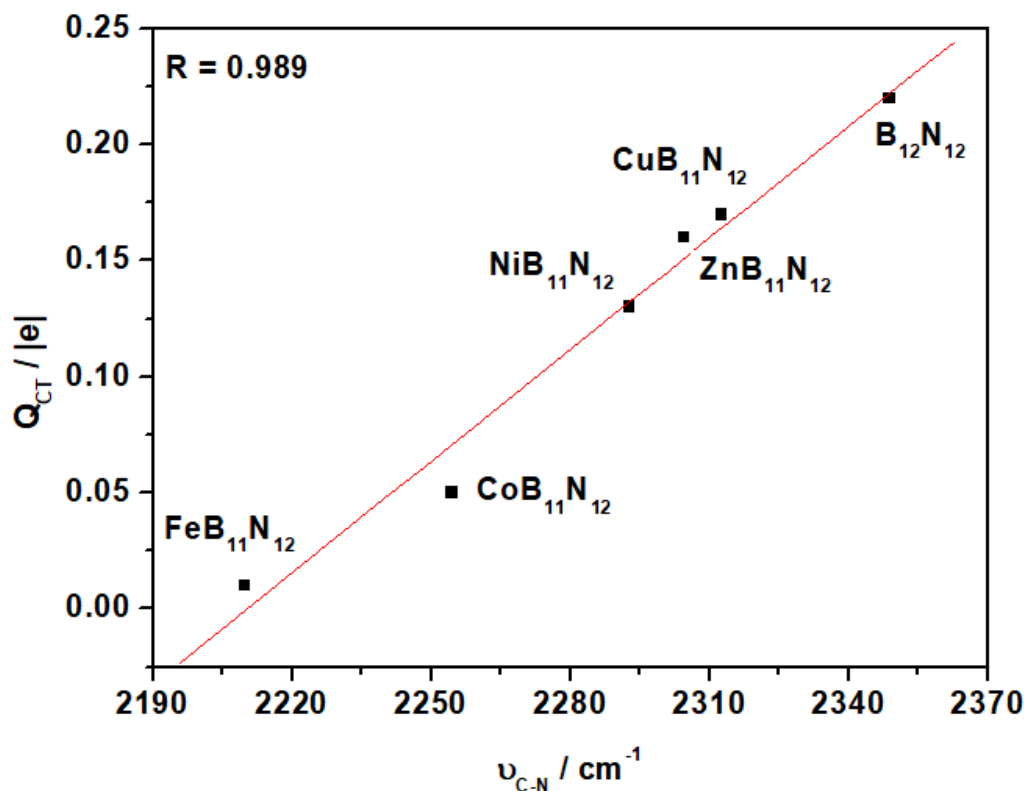
onde  $v_0$  é a frequência de tentativa ( $1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ),  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $8,62 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura termodinâmica (298,15 K). Com base na Equação 6.3, Peng et al. [35] previram que uma  $E_{ads}$  adequada deveria estar entre -0,34 e -0,79 eV, com o tempo de recuperação variando entre 5  $\mu\text{s}$  e 16 s, enquanto uma energia de adsorção de -1 eV corresponderia a um  $\tau$  de 12 h. Já Kaewmaraya e colaboradores [36] mostraram que valores apropriados devem estar entre  $-0,3 \text{ eV} < E_{ads} < -1,0 \text{ eV}$ , e o tempo de recuperação deve estar na faixa de alguns segundos a umas centenas de segundos para aplicações em sensores químicos. A partir dessas interpretações e dos dados apresentados na Tabela 7.3, podemos inferir que as nanogaiolas  $FeB_{11}N_{12}$  e  $CoB_{11}N_{12}$  têm suas aplicações como sensores químicos para o gás tóxico CNCl limitadas, devido aos seus altos valores de energia de adsorção e de tempo de recuperação (mais de 6 h), o que acarreta em uma adsorção irreversível, com um prolongado ciclo de adsorção-dessorção.

Para compreender o processo de ligação entre o CNCl e as nanogaiolas  $MB_{11}N_{12}$  é necessário o conhecimento dos parâmetros geométricos, espectroscópicos e eletrônicos. A maior interação do CNCl com as nanogaiolas  $FeB_{11}N_{12}$  e  $CoB_{11}N_{12}$  pode ser explicada em função da maior  $d_{C-N}$  e da menor  $v_{C-N}$ , indicando que o efeito da doação  $\sigma$  é comparável ao da retrodoação  $\pi$ , para essas duas estruturas, o que é confirmado pelas pequenas cargas positivas transferidas. Essa interpretação já foi utilizada por nós para descrever a interação de nanogaiolas de  $B_{12}N_{12}$  modificadas por Cu com moléculas de CO [73]. Além disso, os maiores desvios nos ângulos (cada vez menores que  $180^\circ$ ) levaram a interações mais fortes entre as nanogaiolas e o CNCl. No entanto, para outros sistemas estudados, observamos que a doação de  $\sigma$  é mais eficaz do que a retrodoação  $\pi$ , o que é viável para aplicações como sensores, pois a doação- $\sigma$  promove interações moderadas com tempo de recuperação adequado.

Nesse sentido, a Figura 7.3 foi plotada a partir dos dados da Tabela 7.3 para esclarecer a relação entre  $v_{C-N}$  e  $Q_{CT}$  e, conseqüentemente, entre doação  $\sigma$  e retrodoação  $\pi$ . Apenas para as nanogaiolas  $FeB_{11}N_{12}$  e  $CoB_{11}N_{12}$ , houve uma diminuição em  $v_{C-N}$ , em comparação com a molécula CNCl isolada, indicando cargas positivas mais baixas (próximas de zero, com maior contribuição de retrodoação  $\pi$ ) e maior interação com a molécula de CNCl

(a  $E_{ads}$  foi mais negativa e os tempos de recuperação foram maiores), e o efeito foi mais pronunciado para o nanogaiola  $\text{FeB}_{11}\text{N}_{12}$ . Essa interpretação está de acordo com resultados anteriores para a interação de complexos do tipo  $\text{FeN}_4$  com  $\text{CO}$  [149] e  $\text{O}_2$  [193]. Outras duas explicações complementares para uma grande  $\pi$ -back-bond são baseadas no fato de que os valores  $E_{HOMO}$  (nanogaiola) e  $E_{LUMO}$  ( $\text{CNCl}$ ) estarem mais próximos ou baseadas nas ordens de ligação Mayer (MBO) [194], mais precisamente menores  $\text{MBO}(\text{N}-\text{C})$  e maiores  $\text{MBO}(\text{B ou M})-\text{N}$ . Por exemplo, os valores da  $E_{HOMO}$  para as nanogaiolas  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  e  $\text{FeB}_{11}\text{N}_{12}$  correspondem a -6,74 e -4,57 eV, respectivamente. Observou-se que o gap entre  $E_{LUMO}$  ( $\text{CNCl}$ ) e  $E_{HOMO}$  ( $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ ) é grande para uma  $\pi$ -back-bonding mais efetiva ( $\Delta_{\text{gap}}[E_{LUMO}(\text{CNCl}) - E_{HOMO}(\text{B}_{12}\text{N}_{12})] = 5,64$  eV, e  $\nu_{\text{C}-\text{N}} = 2348,92$   $\text{cm}^{-1}$ ), mas para o  $\text{FeB}_{11}\text{N}_{12}$  o gap é menor ( $\Delta_{\text{gap}}[E_{LUMO}(\text{CNCl}) - E_{HOMO}(\text{FeB}_{11}\text{N}_{12})] = 3,47$  eV, e  $\nu_{\text{C}-\text{N}} = 2209,83$   $\text{cm}^{-1}$ ), indicando que a  $\pi$ -back-bonding é mais eficaz para a nanogaiola  $\text{FeB}_{11}\text{N}_{12}$ . Assim, para o sistema  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}-\text{CNCl}$ , temos  $\text{MBO}[\text{B}(\text{B}_{12}\text{N}_{12})-\text{N}(\text{CNCl})] = 0,4536$  e  $\text{MBO}[\text{N}-\text{C}] = 2,5135$  e para o sistema  $\text{FeB}_{11}\text{N}_{12}-\text{CNCl}$  temos  $\text{MBO}[\text{B}(\text{FeB}_{11}\text{N}_{12})-\text{N}(\text{CNCl})] = 0,6474$  e  $\text{MBO}[\text{N}-\text{C}] = 2,4083$  (vide Tabela 7.4), confirmando, dessa forma, que a  $\pi$ -back-bonding é mais eficaz para a nanogaiola  $\text{FeB}_{11}\text{N}_{12}$ .

**Figura 7.3** – Curva de correlação entre  $\nu_{\text{C}-\text{N}}$  e  $Q_{\text{CT}}$  para a interação  $\text{CNCl}$  com  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  e  $\text{MB}_{11}\text{N}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  e  $\text{Zn}$ ).



Fonte: Autoria própria, 2023.



**Tabela 7.4** – Valores da ordem de ligação de Mayer (MBO) para todos os sistemas estudados com a molécula CNCl.

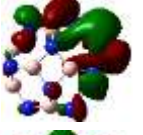
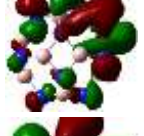
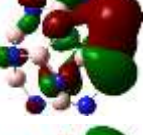
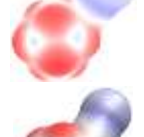
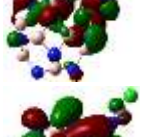
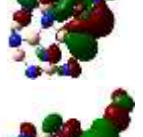
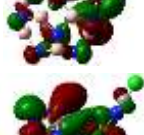
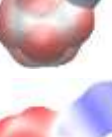
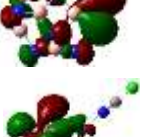
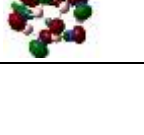
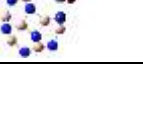
| Sistema                                 | Gaiola (B ou M)–N | N–C    | C–Cl   |
|-----------------------------------------|-------------------|--------|--------|
| B <sub>12</sub> N <sub>12</sub> –CNCl   | 0,4536            | 2,5135 | 1,2127 |
| FeB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> –CNCl | 0,6474            | 2,4083 | 1,1757 |
| CoB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> –CNCl | 0,6917            | 2,4489 | 1,1672 |
| NiB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> –CNCl | 0,6028            | 2,5156 | 1,1840 |
| CuB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> –CNCl | 0,5284            | 2,5530 | 1,1964 |
| ZnB <sub>11</sub> N <sub>12</sub> –CNCl | 0,4177            | 2,5898 | 1,2110 |

Fonte: Autoria própria, 2023.

Por outro lado, um aumento em  $v_{C-N}$  e  $Q_{CT}$  foi observado para as outras nanogaiolas, indicando maiores contribuições do tipo  $\sigma$  e, conseqüentemente, os valores de  $E_{ads}$  e os tempos de recuperação foram adequados para aplicações de sensores químicos. No entanto, o menor valor de  $E_{ads}$  (alta contribuição de doação  $\sigma$ ) para a nanogaiola B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> pode não favorecer a diferenciação de gases interferentes, como CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O, por exemplo [36,73]. Observou-se que as nanogaiolas NiB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> e ZnB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> apresentaram valores intermediários entre  $\sigma$ -doação e  $\pi$ -retrodoação, com valores adequados para diferenciar gases interferentes presentes na atmosfera, como mostramos recentemente para a interação entre a nanogaiola de B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> modificada com cobre e gás CO [73].

O potencial eletrostático molecular (do inglês, *Molecular Electrostatic Potential* – MEP) representa a distribuição de densidade de elétrons sobre moléculas em que a região positiva (cor azul) indica o ambiente catiônico, com deficiência de carga, enquanto a região negativa (cor vermelha) indica o acúmulo de cargas eletrônicas. Na Figura 7.4, o MEP do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> confirma que o acúmulo de elétrons ocorre ao redor dos átomos de N e a decréscimo de elétrons ocorre ao redor dos átomos de B. Após a dopagem do B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> com os átomos de Fe, Co, Ni, Cu e Zn, observou-se uma distribuição assimétrica das cargas nas nanogaiolas. Além disso, os mapas MEP do CNCl/B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> e dos CNCl/MB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> revelaram que ocorreu um decréscimo de elétrons no CNCl (cargas de Mulliken positivas), o que significa que o CNCl transfere uma quantidade de carga para o B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> e os MB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> (M = Fe, Co, Ni, Cu e Zn). Portanto, as transferências de carga no sentido do gás CNCl para as nanogaiolas B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> e MB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> foram confirmadas pelas cargas de Mulliken ( $Q_{CT}$  na Tabela 7.3) e pelos os mapas MEP.

**Figura 7.4** – Resultados dos mapas MEP e orbitais HOMO e LUMO com e sem molécula de CNCl para todos os sistemas estudados.

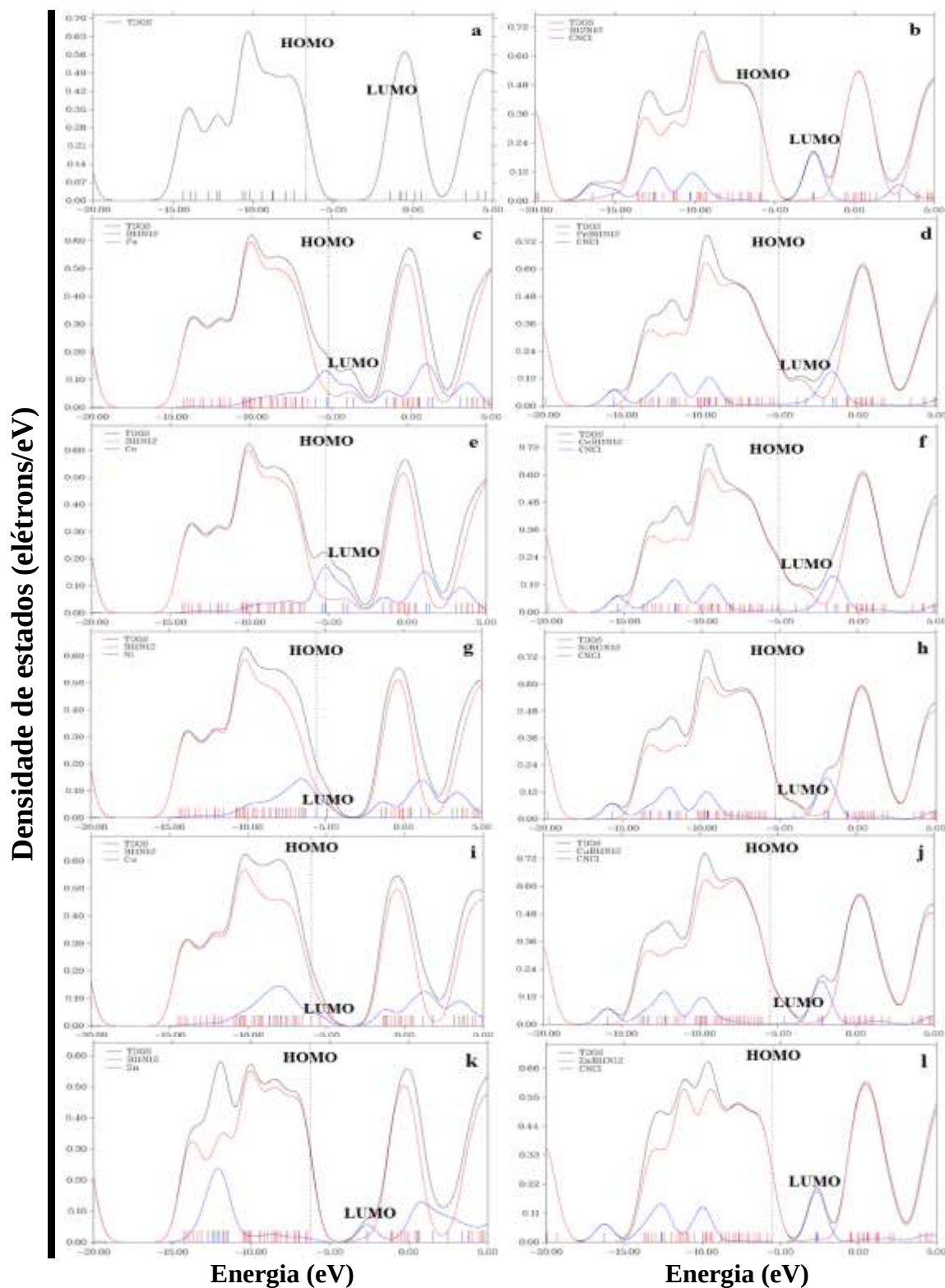
|                       | MEP                                                                                 | HOMO                                                                                 | LUMO                                                                                  |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| $B_{12}N_{12}$        |    |    |    |
| $FeB_{11}N_{12}$      |    |    |    |
| $CoB_{11}N_{12}$      |    |    |    |
| $NiB_{11}N_{12}$      |    |    |    |
| $CuB_{11}N_{12}$      |   |   |   |
| $ZnB_{11}N_{12}$      |  |  |  |
| $B_{12}N_{12}-CNCl$   |  |  |  |
| $FeB_{11}N_{12}-CNCl$ |  |  |  |
| $CoB_{11}N_{12}-CNCl$ |  |  |  |
| $NiB_{11}N_{12}-CNCl$ |  |  |  |
| $CuB_{11}N_{12}-CNCl$ |  |  |  |
| $ZnB_{11}N_{12}-CNCl$ |  |  |  |

Fonte: Autoria própria, 2023.

Propriedades eletrônicas constituem-se como parâmetros-chave na descrição da capacidade de detecção de materiais nanoestruturados. Os Orbitais Moleculares de Fronteira (do inglês, *Frontier Molecular Orbital* – FMO), especificamente o HOMO e o LUMO das nanogaiolas, são usados para explicar a interação entre a superfície das nanogaiolas ( $B_{12}N_{12}$  e  $MB_{11}N_{12}$ ) e o gás tóxico CNCl. As distribuições dos FMOs para todas as nanogaiolas antes e depois da interação com CNCl são apresentadas na Figura 7.4. O orbital HOMO do  $B_{12}N_{12}$  centra-se exclusivamente nos átomos de nitrogênio, enquanto o orbital LUMO do  $B_{12}N_{12}$  centrados nos átomos de boro da nanogaiola. Após a dopagem da nanogaiola pura com os metais de transição Fe, Co, Ni, Cu e Zn, observou-se que os metais contribuem mais intensamente para a formação dos orbitais LUMO, indicando que na nanogaiola dopada o centro metálico será o sítio de recepção de densidade eletrônica. Por outro lado, as nanogaiolas  $FeB_{11}N_{12}$  e  $CoB_{11}N_{12}$  contribuem de forma mais significativa para a formação dos orbitais HOMO (vide Figura 7.5c e 7.5e) e consequentemente para a retrodoação com valores elevados para a energia de adsorção (mais negativa) e tempos de recuperação maiores que 6 h. Além disso, para a interação entre  $MB_{11}N_{12}$  e CNCl, observou-se, também, que os orbitais HOMO estão localizados em torno das nanogaiolas  $MB_{11}N_{12}$  e os orbitais LUMO espalhados em torno da molécula CNCl. Ressalta-se que essa interpretação é corroborada com a TDOS e a PDOS apresentadas na Figura 7.5.

Os valores de  $E_{HOMO}$ ,  $E_{FL}$ ,  $E_{LUMO}$ ,  $E_{gap}$ ,  $\Delta E_{gap}$  e  $\Delta\Phi$  para todos os sistemas após a interação com CNCl estão resumidos na Tabela 7.5. Inicialmente, observamos que as mudanças nas energias dos orbitais HOMO e LUMO, levaram a mudanças nos valores de  $E_{gap}$  que são usados para descrever as propriedades elétricas. Uma visão mais detalhada das mudanças em  $E_{gap}$  é obtida na Figura 7.5 (antes e depois da interação com a molécula CNCl para o spin duplete apresentam-se os orbitais moleculares de spin  $\alpha$  ( $\uparrow$ ) e spin  $\beta$  ( $\downarrow$ )). Descobrimos, também, que não houve aumento da sensibilidade eletrônica para nanogaiolas dopadas com ferro, cobalto e zinco, indicando que a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  é mais sensível para a detecção de CNCl. Por outro lado, foi observado um aumento significativo na sensibilidade eletrônica para as nanogaiolas dopadas com níquel e cobre, quando comparadas ao  $B_{12}N_{12}$ , revelando que as nanogaiolas  $NiB_{11}N_{12}$  e  $CuB_{11}N_{12}$  podem ser usadas como sensores químicos de CNCl. Notavelmente, essas duas nanogaiolas, conforme discutido anteriormente, apresentam valores moderados de  $E_{ads}$ , que são adequados para aplicação em sensores, e tempos de recuperação de 22 s para o  $CuB_{11}N_{12}$  e 33 s para a nanogaiola  $NiB_{11}N_{12}$ .

**Figura 7.5** – Diagramas de densidade de estados (DOS) e densidade estados parcial (PDOS) antes da interação com CNCl das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  (a),  $FeB_{11}N_{12}$  (c),  $CoB_{11}N_{12}$  (e),  $NiB_{11}N_{12}$  (g),  $CuB_{11}N_{12}$  (i) e  $ZnB_{11}N_{12}$  (k), e após a interação com cloreto de cianogênio ( $B_{12}N_{12}$ -CNCl (b),  $FeB_{11}N_{12}$ -CNCl (d),  $CoB_{11}N_{12}$ -CNCl (f),  $NiB_{11}N_{12}$ -CNCl (h),  $CuB_{11}N_{12}$ -CNCl (j) e  $ZnB_{11}N_{12}$ -CNCl (l)).



Fonte: Autoria própria, 2023.

**Tabela 7.5** – Os valores calculados das energias do HOMO ( $E_{HOMO}$ ), do LUMO ( $E_{LUMO}$ ), do nível de Fermi ( $E_{FL}$ ), da função trabalho ( $\Phi$ ), do gap HOMO-LUMO ( $E_{gap}$ ), da sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ) e da função trabalho ( $\Delta\Phi$ ) para os complexos entre a molécula de CNCl e nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  e  $MB_{11}N_{12}$ .

| Sistemas                | $E_{HOMO}$ / eV                      | $E_{FL}$ / eV                        | $E_{LUMO}$ / eV                      | $\Phi$ / eV                         | $E_{gap}$ / eV                      | $\Delta E_{gap}$ / %                  | $\Delta\Phi$ / %                     |
|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| $B_{12}N_{12}$ -CNCl    | -5,85                                | -4,27                                | -2,70                                | 4,27                                | 3,15                                | -39,88                                | +3,64                                |
| Fe $B_{11}N_{12}$ -CNCl | -5,09 <sup><math>\alpha</math></sup> | -4,52 <sup><math>\alpha</math></sup> | -3,96 <sup><math>\alpha</math></sup> | 4,52 <sup><math>\alpha</math></sup> | 1,13 <sup><math>\alpha</math></sup> | -4,24 <sup><math>\alpha</math></sup>  | -3,62 <sup><math>\alpha</math></sup> |
|                         | -4,46 <sup><math>\beta</math></sup>  | -4,17 <sup><math>\beta</math></sup>  | -3,89 <sup><math>\beta</math></sup>  | 4,17 <sup><math>\beta</math></sup>  | 0,57 <sup><math>\beta</math></sup>  | +21,3 <sup><math>\beta</math></sup>   | -3,69 <sup><math>\beta</math></sup>  |
| Co $B_{11}N_{12}$ -CNCl | -5,14                                | -4,60                                | -4,07                                | 4,60                                | 1,07                                | -2,73                                 | -1,71                                |
| Ni $B_{11}N_{12}$ -CNCl | -5,27 <sup><math>\alpha</math></sup> | -4,75 <sup><math>\alpha</math></sup> | -4,23 <sup><math>\alpha</math></sup> | 4,75 <sup><math>\alpha</math></sup> | 1,04 <sup><math>\alpha</math></sup> | +79,31 <sup><math>\alpha</math></sup> | -9,87 <sup><math>\alpha</math></sup> |
|                         | -5,59 <sup><math>\beta</math></sup>  | -4,97 <sup><math>\beta</math></sup>  | -4,36 <sup><math>\beta</math></sup>  | 4,97 <sup><math>\beta</math></sup>  | 1,23 <sup><math>\beta</math></sup>  | -7,52 <sup><math>\beta</math></sup>   | -5,33 <sup><math>\beta</math></sup>  |
| Cu $B_{11}N_{12}$ -CNCl | -5,43                                | -5,05                                | -4,68                                | 5,05                                | 0,75                                | +87,50                                | -10,78                               |
| Zn $B_{11}N_{12}$ -CNCl | -5,47 <sup><math>\alpha</math></sup> | -4,16 <sup><math>\alpha</math></sup> | -2,86 <sup><math>\alpha</math></sup> | 4,16 <sup><math>\alpha</math></sup> | 2,61 <sup><math>\alpha</math></sup> | -22,78 <sup><math>\alpha</math></sup> | -7,96 <sup><math>\alpha</math></sup> |
|                         | -5,38 <sup><math>\beta</math></sup>  | -5,13 <sup><math>\beta</math></sup>  | -4,89 <sup><math>\beta</math></sup>  | 5,13 <sup><math>\beta</math></sup>  | 0,49 <sup><math>\beta</math></sup>  | -3,92 <sup><math>\beta</math></sup>   | -12,61 <sup><math>\beta</math></sup> |
| CNCl                    | -8,02                                | -4,65                                | -1,29                                | 4,65                                | 6,73                                | -                                     | -                                    |

Fonte: Autoria própria, 2023.

Além disso, como já discutido no capítulo anterior, sabe-se que os sensores quimiorresistivos de gás respondem à interação entre a superfície do sensor e a molécula de interesse, induzindo uma mudança detectável na condutividade elétrica ( $\sigma$ ). Ademais, a partir da junção das equações  $\sigma = AT^{3/2} e^{-E_{gap}/2k_B T}$  [33,34] e  $S = |R_{gás} - R_{puro}|/R_{puro}$  [73,139] é possível mostrar que a resposta do sensor ( $S$ ) é proporcional à variação no  $E_{gap}$  ( $\Delta E_g$ , que é dado em eV, e definido como a diferença entre o  $E_{gap(nanogaiola-CNCl)}$  e o  $E_{gap(nanogaiola)}$ ) e por consequência proporcional à sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ , que é muito utilizada nos trabalhos teóricos para mostrar o quão sensível é um material à molécula de interesse). Portanto, a sensibilidade eletrônica é um parâmetro importante a ser considerado em aplicações de sensores de resistividade. A equação 7.4 mostra a relação entre a resposta do sensor e a variação no  $E_{gap}$  [195]:

$$S = \left| \left( \frac{\sigma_{puro}}{\sigma_{gás}} \right) - 1 \right| = e^{|\Delta E_g|/2k_B T} - 1. \quad (7.4)$$

Destaca-se que esta equação mostra que a resposta do sensor ( $S$ ) mudará exponencialmente com uma mudança no  $E_{gap}$  ( $\Delta E_g$ ). Portanto, essa alteração pode ser convertida em um sinal elétrico, que auxilia na detecção do gás CNCl. Finalmente, a partir da análise dos resultados da mudança no  $E_{gap}$  ( $\Delta E_{gap}$ ), infere-se que os sistemas NiB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> e CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> podem ser usados como materiais para construção de sensor para detecção de CNCl.

Outra propriedade eletrônica estudada é a variação da função trabalho ( $\Delta\Phi$ ), que está diretamente relacionada ao nível de Fermi [196]. A função trabalho ( $\Phi$ ) é definida como a quantidade de energia necessária para remover um elétron do nível de Fermi de acordo com a seguinte equação [144,197-199]:

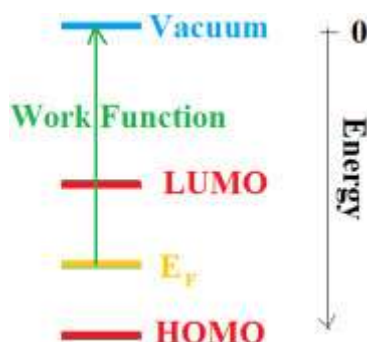
$$\Phi = V_{el(+\infty)} - E_{FL}, \quad (7.5)$$

onde  $V_{el(+\infty)}$  é a energia potencial eletrostática da superfície do material, que está localizada longe da superfície e pode ser considerada igual a zero (vácuo), como mostrado na Figura 7.6. Desse modo, a Equação 7.5 pode ser reescrita como  $\Phi = -E_{FL}$ .

Experimentalmente, os sensores de gás do tipo função trabalho ( $\Phi$ ) funcionam com base no método Kelvin, que utiliza uma ferramenta osciladora Kelvin para calcular o  $\Phi$  de uma amostra antes e depois da adsorção do gás. Aplicando este método, se a mudança no  $\Phi$  ( $\Delta\Phi$ ) devido à interação do material do sensor com o gás circundante, isso pode afetar a tensão, produzindo um sinal elétrico que auxilia no reconhecimento dos gases [196]. Este método tem

sido frequentemente utilizado para detectar moléculas de gás porque é muito simples, além de ser preciso, rápido e versátil e pode ser empregado em muitos ambientes [196,199].

**Figura 7.6** – Visão esquemática da energia do nível Fermi, função trabalho e níveis HOMO e LUMO de um semiconductor. A energia no vácuo é considerada igual a zero.



Fonte: Bashiri et al. [199].

A partir dos resultados apresentados na Tabela 7.5, observou-se um aumento significativo de  $\Delta\Phi$  para as nanogaiolas dopadas com Ni e Cu em comparação com a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ . A mudança em  $\Phi$  para um processo de adsorção de gás pode ser correlacionada usando a clássica equação de Richardson-Dushman. A densidade de corrente da emissão eletrônica ( $j$ ) é dada pela seguinte equação [144,197-199]:

$$j = AT^2 e^{-\Phi/k_B T}, \quad (7.6)$$

onde  $A$  é a constante de Richardson-Dushman (valor teórico de  $120,1 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ ) [200], e os outros termos foram definidos anteriormente. Os resultados mostraram que os valores mais significativos foram encontrados para a sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap}$ ) das nanogaiolas  $NiB_{11}N_{12}$  e  $CuB_{11}N_{12}$  em comparação com a variação da função trabalho, que é aproximadamente oito vezes maior. Assim, nanogaiolas dopadas com níquel e cobre podem potencialmente ser usadas como sensores de condutividade para a detecção de CNCl, mas não como sensores de função de trabalho.

Por fim, o desempenho de detecção das nanogaiolas  $NiB_{11}N_{12}$  e  $CuB_{11}N_{12}$  foi comparado com estudos anteriores [48,61,69,132,180,183,184,186], que estão resumidos na Tabela 7.6. À temperatura ambiente ( $T = 298,15 \text{ K}$ ) para todos os estudos,  $NiB_{11}N_{12}$  e  $CuB_{11}N_{12}$  apresentaram tempos de recuperação adequados (33 e 22 s, respectivamente) e os maiores valores de resposta de gás (sensibilidade eletrônica de 79,31 e 87,50%, respectivamente) para gás tóxico CNCl em comparação com outros sensores. Portanto, conclui-se que as nanogaiolas  $NiB_{11}N_{12}$  e  $CuB_{11}N_{12}$  constituem-se como materiais promissores para detecção de CNCl.

**Tabela 7.6** – Comparação do desempenho da detecção das nanogaiolas  $\text{NiB}_{11}\text{N}_{12}$  e  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$  com outros sensores relatados anteriormente.

| Sensores                                         | Funcional | $E_{ads}$ / eV     | $\Delta E_{gap}$ / % | $\tau$ / s           | Referências |
|--------------------------------------------------|-----------|--------------------|----------------------|----------------------|-------------|
| $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$                     | B3LYP-D   | -0,31 <sup>a</sup> | 28,00                | $1,5 \times 10^{-4}$ | [48]        |
| $\text{Be}_{12}\text{O}_{12}$                    | B3LYP-D3  | -0,58              | 23,16                | -                    | [61]        |
| $\text{Mg}_{12}\text{O}_{12}$                    | B3LYP-D3  | -0,57              | 28,54                | -                    | [61]        |
| $\text{AlB}_{11}\text{N}_{12}$                   | PBE       | -1,38              | 4,67                 | -                    | [69]        |
| $\text{MgB}_{11}\text{N}_{12}$                   | PBE       | -1,07              | 40,26                | -                    | [69]        |
| $\text{GeB}_{11}\text{N}_{12}$                   | PBE       | -0,51              | 55,12                | -                    | [69]        |
| Al-doped (6,0) BNNT                              | PBE       | -1,75              | 31,14                | -                    | [132]       |
| Ga-doped (6,0) BNNT                              | PBE       | -1,11              | 13,63                | -                    | [132]       |
| Al-doped (8,0) BNNT                              | B3LYP     | -1,01              | 21,44                | -                    | [180]       |
| Ga-doped (8,0) BNNT                              | B3LYP     | -0,98              | 11,09                | -                    | [180]       |
| $\theta$ -phosphorene nanofolha                  | B86LYP-D2 | -0,142             | 38,08                | -                    | [183]       |
| B-doped graphene                                 | M06-2X    | -0,54 <sup>b</sup> | 22,35                | -                    | [184]       |
| Al-doped nanogaiola $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ | B3LYP-D   | -1,04 <sup>b</sup> | 24,80                | 1489                 | [186]       |
| Al-doped nanocone $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$   | B3LYP-D   | -1,01 <sup>b</sup> | 25,10                | 541                  | [186]       |
| Al-doped nanofolha $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$  | B3LYP-D   | -0,75 <sup>b</sup> | 28,80                | 0,02                 | [186]       |
| $\text{NiB}_{11}\text{N}_{12}$                   | B97-3c    | -0,80              | 79,31                | 33                   | Esta tese   |
| $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$                   | B97-3c    | -0,79              | 87,50                | 22                   | Esta tese   |

<sup>a</sup> Valor convertido de  $\text{kJ mol}^{-1}$  para eV.<sup>b</sup> Valor convertido de  $\text{kcal mol}^{-1}$  para eV.

Fonte: Autoria própria, 2023.



## 8 CONCLUSÃO

Nesta tese, apresentou-se um estudo computacional sistemático e abrangente da estrutura de nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  puras e dopadas com Cu e Ni, bem como a subsequente adsorção dos gases tóxicos CO e CNCl nas superfícies de  $B_{12}N_{12}$ ,  $CuB_{11}N_{12}$  e  $NiB_{11}N_{12}$ . Para isso, foram investigados aspectos geométricos, espectroscópicos e termodinâmicos dos sistemas isolados e resultantes das interações entre as nanogaiolas e os gases tóxicos, usando a teoria do funcional da densidade.

Na primeira parte desta tese, relatou-se uma revisão sistemática de 2011 a 2022 em que as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  interagiram com moléculas gasosas individuais na possibilidade de detecção seletiva dos gases  $O_3$ , HNO, NO, CO, CNCl e CNF devido à diferença no valor de  $\Delta E_{gap}$ . Além disso, observou-se, também, que as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  não são sensíveis aos gases  $N_2O$  e  $NH_3$  [56,57]. No entanto, foram encontrados poucos estudos com efeito da concentração de gás [42] e aplicação de um campo elétrico externo [49,50]. Indicando, dessa forma, que em trabalhos futuros esses aspectos podem ser estudados e aprofundados.

Além disso, concluiu-se que a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  modificada com metal pode detectar gases como CO,  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SO_2$ ,  $O_3$ ,  $COCl_2$ , NCCN e CNCl. Contudo, observou-se que a modificação com átomos metálicos não melhora necessariamente a sensibilidade eletrônica do material, por exemplo, a nanogaiola  $AlB_{11}N_{12}$  causa um aumento no  $\Delta E_{gap}$  para foscênio e uma diminuição para cloreto de cianogênio, em comparação com a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  pura [65,69]. Contudo, poucos estudos investigaram os efeitos da interferência de outros gases presentes na atmosfera e de diferentes modificações do  $B_{12}N_{12}$ , para melhorar o entendimento de como essas nanogaiolas modificadas detectam gases tóxicos. Indicando, assim, que, a partir deste levantamento, novas pesquisas teóricas e experimentais relacionadas à expansão das aplicações da nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  modificada com metais para a detecção seletiva de gases tóxicos devem ser realizadas.

Em seguida, no capítulo 5, avaliou-se as interações do gás CO com a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  na ausência e presença de um campo elétrico externo ( $\vec{EF}$ ) usando cálculos DFT com dois funcionais (B3LYP e B97D) e conjunto de base 6-31G(d). Os resultados revelaram que os valores negativos de  $\vec{EF}$  promoveram uma diminuição nos comprimentos das ligações  $b_{64}$  e  $b_{66}$ , enquanto os valores positivos de  $\vec{EF}$  resultaram em um aumento de  $b_{64}$  e  $b_{66}$  para o nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ . Além disso, observou-se que os valores negativos do  $\vec{EF}$  (de 0,0 até -0,514 V/Å) aumentaram a energia de adsorção para B3LYP (-0,150 a -0,601 eV) e B97D (-0,280 a -0,693

eV), enquanto os valores positivos (de 0,0 até +0,514 V/Å) favorecem a dessorção do CO, utilizando os dois funcionais B3LYP (-0,150 a +0,024 eV) e B97D (-0,280 a +0,021 eV).

No entanto, apesar da pequena variação na  $E_{ads}$ , houve uma grande variação na  $d_{B-CO}$  de 1,747 para 3,141 (+0,257 a +0,514 V/Å, utilizando B3LYP), mas uma pequena variação na  $d_{B-CO}$  de 1,724 para 1,773 (+0,257 a +0,514 V/Å, utilizando B97D), indicando que o funcional com correção de dispersão (B97D) descreveu melhor o sistema  $B_{12}N_{12}-CO$ , em função da aplicação do campo elétrico, já que o funcional B3LYP falha em calcular interações não covalentes do tipo de van der Waals. Além disso, com o aumento do campo de -0,514 até + 0,514 V/Å, observou-se o aumento da sensibilidade eletrônica para ambos funcionais B3LYP (de 19,115 até 46,738%) e B97D (de 30,097 até 61,523%) no complexo  $B_{12}N_{12}-CO$ . Assim, com base nos resultados dos calculados, concluiu-se que a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  pode ser usada como um sensor para possíveis aplicações na detecção de CO sob um campo elétrico externo. Em estudos futuros, poder-se-ia estudar o efeito de gases interferentes presentes na atmosfera e de funcionais com a correção DFT-D3, com o efeito do campo elétrico externo, visando aprimorar ainda mais a qualidade dos dados.

No capítulo 6, avaliou-se a interação do gás CO e a nanogaiola  $B_{12}N_{12}$  pura e modificada com cobre, utilizando cálculos DFT em nível de B97D/6-31G(d,p) para todos os sistemas estudados. Com base nos dados das configurações mais estáveis, das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas das estruturas puras e modificadas ( $CuB_{11}N_{12}$ ,  $B_{12}N_{11}Cu$ ,  $Cu@B_{12}N_{12}$ ,  $Cu@b_{64}$  e  $Cu@b_{66}$ ) e dos complexos  $B_{12}N_{12}-CO$ ,  $CuB_{11}N_{12}-CO$ ,  $B_{12}N_{11}Cu-CO$ ,  $Cu@B_{12}N_{12}-CO$ ,  $Cu@b_{64}-CO$  e  $Cu@b_{66}-CO$ . Os resultados indicaram que o gás CO é fisicamente adsorvido, por interação fraca, na nanogaiola  $B_{12}N_{12}$ , é adsorvido quimicamente nas nanogaiolas  $B_{12}N_{11}Cu$ ,  $Cu@B_{12}N_{12}$ ,  $Cu@b_{64}$  e  $Cu@b_{66}$  e é adsorvido quimicamente, por interação moderada, na superfície  $CuB_{11}N_{12}$ . Além disso, a nanogaiola  $CuB_{11}N_{12}$  apresentou a maior sensibilidade eletrônica ( $\Delta E_{gap} = 81,6\%$ ) em relação à molécula de CO, em comparação com outros sistemas modificados. Dessa forma, com base na análise de desempenho do sensor, verificou-se que o  $CuB_{11}N_{12}$  também possui características de dessorção favoráveis para CO com um baixo tempo de recuperação (14 ms), além de ser capaz de diferenciar o CO dos gases interferentes estudados ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $N_2O$ ), sendo um promissor sensor seletivo e de resposta rápida. Assim, concluiu-se, com base nos resultados obtidos, que o  $CuB_{11}N_{12}$  pode ser usado como um material sensor superior para aplicações na detecção seletiva do gás tóxico CO.

Por fim, no capítulo 7, estudou-se a interação do gás tóxico CNCl com as nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  e  $MB_{11}N_{12}$  (M = Fe, Co, Ni, Cu e Zn), utilizando cálculos DFT em nível B97-3c/6-31G(d,p). Com base nos dados das estruturas mais estáveis das nanogaiolas  $B_{12}N_{12}$  e

MB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> isoladas, observou-se que o processo de dopagem apresentou uma diminuição no  $E_{gap}$  para todos os sistemas, sendo que essa diminuição foi mais acentuada para a nanogaiola CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>. Os resultados indicaram que a molécula de CNCl é quimicamente adsorvida nas nanogaiolas B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> pura e dopadas com metais de transição, com interações mais fortes para as nanogaiolas FeB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> e CoB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> (altos tempos de recuperação) e com interações moderadas nas superfícies das nanogaiolas B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, NiB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> e ZnB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> (valores de tempo de recuperação adequados, e a doação  $\sigma$  mais eficaz do que a retrodoação  $\pi$ ). No entanto, foram os sistemas NiB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> e CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> que apresentaram as maiores sensibilidades eletrônicas (79,31% e 87,50%, respectivamente) para a adsorção de moléculas de CNCl. Além disso, com base na análise de desempenho e na comparação com resultados anteriores relatados na literatura, descobriu-se que NiB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> e CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> são as nanogaiolas mais sensíveis e possuem características de dessorção favoráveis para CNCl. Assim, nossos resultados mostraram que nanogaiolas NiB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> e CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, em especial esta última, podem ser usadas como sensores de resposta rápida promissores para aplicação na detecção do gás tóxico CNCl.

## REFERÊNCIAS

1. Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. **Nature** 318 (1985) 162-163.
2. Kent PRC, Towler MD, Needs RJ, Rajagopal G. Carbon clusters near the crossover to fullerene stability. **Physical Review B** 62 (2000) 15394.
3. Lu X, Chen Z. Curved Pi-conjugation, aromaticity, and the related chemistry of small fullerenes (<C<sub>60</sub>) and single-walled carbon nanotubes. **Chemical Reviews** 105 (2005) 3643-3696.
4. Enyashin AN. Theoretical studies of inorganic fullerenes and fullerene-like nanoparticles. **Israel Journal of Chemistry** 50 (2010) 468-483.
5. Kaviani S, Shahab S, Sheikhi M, Potkin V, Zhou H. A DFT study of Se-decorated B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocluster as a possible drug delivery system for ciclopirox. **Computational and Theoretical Chemistry** 1201 (2021) 113246.
6. Liao Z, Song G, Yang Z, Ren H. Adsorption and desorption behaviors of hydroxyurea drug on delivery systems of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> fullerene and its Al-, Si- and P-dopings from theoretical perspective. **Molecular Physics** 119 (2021) e1921296.
7. Rad AS, Ayub K. Enhancement in hydrogen molecule adsorption on B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nano-cluster by decoration of nickel. **International Journal of Hydrogen Energy** 41 (2016) 22182-22191.
8. Janjua MRSA. Theoretical framework for encapsulation of inorganic B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanoclusters with alkaline earth metals for efficient hydrogen adsorption: a step forward toward hydrogen storage materials. **Inorganic Chemistry** 60 (2021) 2816-2828.
9. Hosseini J, Rastgou A, Moradi R. F-encapsulated B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> fullerene as an anode for Li-ion batteries: a theoretical study. **Journal of Molecular Liquids** 225 (2017) 913-918.
10. Nejati K, Hosseinian A, Bekhradnia A, Vessally E, Edjlali L. Na-ion batteries based on the inorganic BN nanocluster anodes: DFT studies. **Journal of Molecular Graphics and Modelling** 74 (2017) 1-7.
11. Alvand R, Rezaei-Sameti M. The H<sup>+</sup> ions and static electric field effects on the adsorption and detection of cyanogen fluoride on the surface of boron nitride nanocage: a DFT, TD-DFT study. **Adsorption** 27 (2021) 91-104.
12. Kalateh K, Abdolmanaf A. Study of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> and AlB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> fullerene as H<sub>2</sub>S absorbent and sensor by computational method. **International Journal of New Chemistry** 2 (2015) 1-7.
13. Bahrami A, Qarai MB, Hadipour NL. The electronic and structural responses of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage toward the adsorption of some nonpolar X<sub>2</sub> molecules: X = (Li, Be, B, N, O, F, Cl, Br, I): A DFT approach. **Computational and Theoretical Chemistry** 1108 (2017) 63-69.

14. Silva ALP, Silva ACA, Varela Júnior JJG. Putrescine adsorption on pristine and Cu-decorated B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocages: a density functional theory study. **Computational and Theoretical Chemistry** 1215 (2022) 113836.
15. Soltani A, Ramezanitaghartapeh M, Javan MB, Baei MT, Lup ANK, Mahon PJ, Aghaei M. Influence of the adsorption of toxic agents on the optical and electronic properties of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> fullerene in the presence and absence of an external electric field. **New Journal of Chemistry** 44 (2020) 14513-14528.
16. Rauf HG, Mahmood EA, Majedi S, Sof M. Adsorption behavior of the Al- and Ga-doped B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocages on CO<sub>n</sub> (n = 1, 2) and H<sub>n</sub>X (n = 2, 3 and X = O, N): A comparative study. **Chemical Review & Letters** 2 (2019) 140-150.
17. Barea E, Montoro C, Navarro JAR. Toxic gas removal–metal–organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours. **Chemical Society Reviews** 43 (2014) 5419-5430.
18. Kinoshita H, Türkan H, Vucinic S, Naqvi S, Bedair R, Rezaee R, Tsatsakis A. Carbon Monoxide Poisoning. **Toxicology Reports** 7 (2020) 169-173.
19. Jensen F, Toftlund H. Structure and stability of C<sub>24</sub> and B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> isomers. **Chemical Physics Letters** 201 (1993) 89-96.
20. Strout DL. Structure and stability of boron nitrides: isomers of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>. **The Journal of Physical Chemistry A** 104 (2000) 3364-3366.
21. Seifert G, Fowler RW, Mitchell D, Porezag D, Frauenheim Th. Boron-nitrogen analogues of the fullerenes: electronic and structural properties. **Chemical Physics Letters** 268 (1997) 352-358.
22. Xie W, Wang J, Wang J, Wu X, Wang Z, Zhang R-Q. High-angular-momentum orbitals and superatomic characteristics of boron-nitrogen cages. **The Journal of Physical Chemistry C** 124 (2020) 3881-3885.
23. Oku T, Nishiwaki A, Narita I. Formation and atomic structure of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage clusters studied by mass spectrometry and cluster calculation. **Science and Technology of Advanced Materials** 5 (2004) 635-645.
24. Zhu Y-C, Bando Y, Yin L-W, Golberg D. Hollow boron nitride (BN) nanocages and BN-nanocage-encapsulated nanocrystals. **Chemistry A European Journal** 10 (2004) 3667-3672.
25. Oku T, Nishiwaki A, Narita I. Formation and structure of B<sub>28</sub>N<sub>28</sub> clusters studied by mass spectrometry and molecular orbital calculation. **Solid State Communications** 130 (2004) 171-173.
26. Oku T, Nishiwaki A, Narita I. Formation and structures of B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> and Y@B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> clusters studied by highresolution electron microscopy and mass spectrometry. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 65 (2004) 369-372.

27. Oku T. Hydrogen storage in boron nitride and carbon nanomaterials. **Energies** 8 (2015) 319-337.
- 28 Oku T, Kuno M, Kitahara H, Narita I. Formation, atomic structures and properties of boron nitride and carbon nanocage fullerene materials. **International Journal of Inorganic Materials** 3 (2001) 597-612.
29. Silva ALP, Silva ACA, Navis CN, Varela Júnior JJG. Theoretical study of putrescine and  $X_{12}Y_{12}$  ( $X = \text{Al, B}$  and  $Y = \text{N, P}$ ) nanocage interactions. **Journal of Nanoparticle Research** 23 (2021) 108.
30. Kaviani S, Shahab S, Sheikhi M. Adsorption of alprazolam drug on the  $B_{12}N_{12}$  and  $Al_{12}N_{12}$  nano-cages for biological applications: a DFT study. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures** 126 (2021) 114473.
31. Shamim SUD, Miah MH, Hossain MR, Hasan MM, Hossain MK, Hossain MA, Ahmed F. Theoretical investigation of emodin conjugated doped  $B_{12}N_{12}$  nanocage by means of DFT, QTAIM and PCM analysis. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures** 136 (2022) 115027.
32. Zaporotskova IV, Boroznina NP, Parkhomenko YN, Kozhitov LL. Carbon nanotubes: sensor properties. A review. **Modern Electronic Materials** 2 (2016) 95-105.
33. Hadipour NL, Peyghan AA, Soleymanabadi H. Theoretical Study on the Al-Doped ZnO Nanoclusters for CO Chemical Sensors. **The Journal of Physical Chemistry C** 119 (2015) 6398-6404.
34. Yong Y, Jiang H, Li X, Lv S, Cao J. The cluster assembled nanowires based on  $M_{12}N_{12}$  ( $M = \text{Al}$  and  $\text{Ga}$ ) clusters as potential gas sensors for CO, NO, and  $\text{NO}_2$  detection. **Physical Chemistry Chemical Physics** 18 (2016) 21431-21441.
35. Peng S, Cho K, Qi P, Dai H. Ab initio study of CNT  $\text{NO}_2$  gas sensor. **Chemical Physics Letters** 387 (2004) 271-276.
36. Kaewmaraya T, Ngamwongwan L, Moontragoon P, Jarernboon W, Singh D, Ahuja R, Karton A, Hussain T. Novel green phosphorene as a superior chemical gas sensing material. **Journal of Hazardous Materials** 401 (2021) 123340.
37. Beheshtian J, Bagheri Z, Kamfrouzi M, Ahmadi A. Toxic CO detection by  $B_{12}N_{12}$  nanocluster. **Microelectronics Journal** 42 (2011) 1400-1403.
38. Beheshtian J, Peyghan AA, Bagheri Z, Kamfrouzi M. Interaction of small molecules ( $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , and  $\text{CH}_4$ ) with BN nanocluster surface. **Structural Chemistry** 23 (2012) 1567-1572.
39. Beheshtian J, Kamfrouzi M, Bagheri Z, Peyghan AA.  $B_{12}N_{12}$  nano-cage as potential sensor for  $\text{NO}_2$  detection. **Chinese Journal of Chemical Physics** 25 (2012) 60-64.

40. Baei MT.  $B_{12}N_{12}$  sodalite like cage as potential sensor for hydrogen cyanide. **Computational and Theoretical Chemistry** 1024 (2013) 28-33.
41. Vahabi V, Soleymanabadi H. A quantum mechanical analysis of the electronic response of BN nanocluster to formaldehyde. **Journal of the Mexican Chemical Society** 60 (2016) 34-39.
42. Shakerzadeh E. A DFT study on the formaldehyde ( $H_2CO$  and  $(H_2CO)_2$ ) monitoring using pristine  $B_{12}N_{12}$  nanocluster. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures** 78 (2016) 1-9.
43. Solimannejad M, Noormohammadbeigi M. HNO detection by nanosized  $B_{12}N_{12}$  cage: a DFT/TDDFT study. **Physical Chemistry Research** 4 (2016) 693-706.
44. Panahyab A, Soleymanabadi H. Ozone adsorption on a BN fullerene-like nano-cage: a DFT study. **Main Group Chemistry** 15 (2016) 347-354.
45. Vessally E, Soleimani-Amiri S, Hosseini A, Edjlali L, Bekhradnia A. The Hartree-Fock exchange effect on the CO adsorption by the boron nitride nanocage. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures** 87 (2017) 308-311.
46. Rostamoghli R, Vakili M, Banaei A, Pourbashir E, Jalalierad K. Applying the  $B_{12}N_{12}$  nanoparticle as the CO,  $CO_2$ ,  $H_2O$  and  $NH_3$  sensor. **Chemical Review & Letters** 1 (2018) 31-36.
47. Onori S, Liyaghati-Delshad M. The effects of different Minnesota functionals on the sensitivity of boron nitride nanocluster to nitrogen dioxide. **Chemical Physics Letters** 680 (2017) 22-27.
48. Vessally E, Behmagham F, Massuomi B, Hosseini A, Nejati K. Selective detection of cyanogen halides by BN nanocluster: a DFT study. **Journal of Molecular Modeling** 23 (2017) 138.
49. Badran HM, Eid KhM, Ammar HY. A DFT study on the effect of the external electric field on ammonia interaction with boron nitride nano-cage. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 141 (2020) 109399.
50. Silva ALP, Varela Júnior JJG. Carbon monoxide interaction with  $B_{12}N_{12}$  nanocage with and without an external electric field: a DFT study. **Journal of Nanoparticle Research** 24 (2022) 1.
51. Peng S, Cho K. Ab Initio Study of Doped Carbon Nanotube Sensors. **Nano Letters** 3 (2003) 513-517.
52. Silva LB, Fagan SB, Mota R. Ab Initio Study of Deformed Carbon Nanotube Sensors for Carbon Monoxide Molecules. **Nano Letters** 4 (2004) 65-67.
53. Baierle RJ, Schmidt TM, Fazzio A. Adsorption of CO and NO molecules on carbon doped boron nitride nanotubes. **Solid State Communications** 142 (2007) 49-53.

54. Wang R, Zhang D. Theoretical Study of the Adsorption of Carbon Monoxide on Pristine and Silicon-Doped Boron Nitride Nanotubes. **Australian Journal of Chemistry** 61 (2008) 941-945.
55. Beheshtian J, Peyghan AA, Bagheri Z. Selective function of  $\text{Al}_{12}\text{N}_{12}$  nanocage towards NO and CO molecules. **Computational Materials Science** 62 (2012) 71-74.
56. Peyghan AA, Soleymanabadi H. Computational study on ammonia adsorption on the  $\text{X}_{12}\text{Y}_{12}$  nano-clusters ( $\text{X} = \text{B}, \text{Al}$  and  $\text{Y} = \text{N}, \text{P}$ ). **Current Science** 108 (2015) 1910-1914.
57. Baei MT, Ghasemi AS, Lemeski ET, Soltani A, Gholami N. BN nanotube serving as a gas chemical sensor for  $\text{N}_2\text{O}$  by parallel electric field. **Journal of Cluster Science** 27 (2016) 1081-1096.
58. Noei M. Different electronic sensitivity of BN and AlN nanoclusters to  $\text{SO}_2$  gas: DFT studies. **Vacuum** 135 (2017) 44-49.
59. Rad AS. Application of  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  and  $\text{B}_{12}\text{P}_{12}$  as two fullerene-like semiconductors for adsorption of halomethane: density functional theory study. **Semiconductors** 51 (2017) 134-138.
60. Padash R, Rahimi-Nasrabadi M, Rad AS, SobhaniNasab A, Jesionowski T, Ehrlich H. A comparative computational investigation of phosgene adsorption on  $(\text{XY})_{12}$  ( $\text{X} = \text{Al}, \text{B}$  and  $\text{Y} = \text{N}, \text{P}$ ) nanoclusters: DFT investigations. **Journal of Cluster Science** 30 (2019) 203-218.
61. Farrokhpour H, Jouypazadeh H, Sohrforouzani SV. Interaction of different types of nanocages ( $\text{Al}_{12}\text{N}_{12}$ ,  $\text{Al}_{12}\text{P}_{12}$ ,  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ ,  $\text{Be}_{12}\text{O}_{12}$ ,  $\text{Mg}_{12}\text{O}_{12}$ ,  $\text{Si}_{12}\text{C}_{12}$  and  $\text{C}_{24}$ ) with HCN and ClCN: DFT, TD-DFT, QTAIM, and NBO calculations. **Molecular Physics** 118 (2020) e1626506.
62. Mohammadi MD, Abdullah HY, Kalamse VG, Chaudhari A. Interaction of halomethane  $\text{CH}_3\text{Z}$  ( $\text{Z} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) with  $\text{X}_{12}\text{Y}_{12}$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$  &  $\text{Y} = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ ) nanocages. **Computational and Theoretical Chemistry** 1208 (2022) 113544.
63. Soltani A, Javan MB. Carbon monoxide interactions with pure and doped  $\text{B}_{11}\text{XN}_{12}$  ( $\text{X} = \text{Mg}, \text{Ge}, \text{Ga}$ ) nano-clusters: a theoretical study. **RSC Advances** 5 (2015) 90621-90631.
64. Solimannejad M, Kamalinahad S, Shakerzadeh E. Sensing performance of Sc-doped  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  nanocage for detecting toxic cyanogen gas: a computational study. **Physical Chemistry Research** 4 (2016) 315-332.
65. Shakerzadeh E, Khodayar E, Noorizadeh S. Theoretical assessment of phosgene adsorption behavior onto pristine, Al- and Ga-doped  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  and  $\text{B}_{16}\text{N}_{16}$  nanoclusters. **Computational Materials Science** 118 (2016) 155-171.
66. Rahimi F, Zabardasti A. Photo-induced electron transfer process on pristine and Sc-substituted  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$  nanocage as  $\text{H}_2\text{S}$  chemosensor: a fully DFT and TD-DFT study. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials** 27 (2017) 1770-1777.



67. Rad AS, Ayub K. O<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> sensing concept on extended surface of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocages modified by Nickel decoration: a comprehensive DFT study. **Solid State Sciences** 69 (2017) 22-30.
68. Larki S, Shakerzadeh E, Anota EC, Behjatmanesh-Ardakani R. The Al, Ga and Sc dopants effect on the adsorption performance of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocluster toward pnictogen hydrides. **Chemical Physics** 526 (2019) 110424.
69. Azimi F, Tazikeh-Lemeski E. Exploring adsorption behavior of cyanogen chloride molecule on boron nitride nanocluster from first-principles. **Russian Journal of Physical Chemistry A** 94 (2020) 2141-2147.
70. Ammar HY, Eid KhM, Badran HM. Interaction and detection of formaldehyde on pristine and doped boron nitride nano-cage: DFT calculations. **Materials Today Communications** 25 (2020) 101408.
71. Hussain S, Hussain R, Mehboob MY, Chatha SAS, Hussain AI, Umar A, Khan MU, Ahmed M, Adnan M, Ayub K. Adsorption of phosgene gas on pristine and copper-decorated B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocages: a comparative DFT study. **ACS Omega** 5 (2020) 7641-7650.
72. Ammar HY, Badran HM, Eid KhM. TM-doped B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nano-cage (TM = Mn, Fe) as a sensor for CO, NO, and NH<sub>3</sub> gases: a DFT and TD-DFT study. **Materials Today Communications** 25 (2020) 101681.
73. Silva ALP, Varela Júnior JJG. Density functional theory study of Cu-modified B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage as a chemical sensor for carbon monoxide gas. **Inorganic Chemistry** 62 (2023) 1926-1934.
74. Szabo A, Ostlund, NS. **Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. Dover: New York, 1996.
75. Levine IN. **Quantum Chemistry**. 4<sup>th</sup> ed. Prentice Hall: New York, 1991.
76. Vianna JDM, Fazzio, A, Canuto, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional**. Ed. Livraria da Física: São Paulo, 2004.
77. Morgon, NH, Custodio, R. Teoria do Funcional de Densidade. **Química Nova** 18 (1995) 44-55.
78. Drude P. Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte. **Annalen der Physik** 308 (1900) 369-402.
79. Koch W, Holthausen MC. **A chemist's guide to Density Functional Theory**. 2<sup>nd</sup> ed. Willey-VCH: Weinheim, 2001.
80. Duarte HA, Rocha, WR. Teoria do Funcional da Densidade. In: **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. Ed. Livraria da Física: São Paulo, 2007, p. 73-111.

81. Thomas LH. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society** 23 (1927) 542-548.
82. Fermi E. Statistical method of investigating electrons in atoms. **Zeitschrift für Physik** 48 (1928) 73-79.
83. Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review** 236 (1964) B864-B871.
84. Kohn W, Sham L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review** 140 (1965) A1133-A1138.
85. Jensen F. **Introduction to computational chemistry**. 2. ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2007.
86. Perdew JP, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B** 23 (1981) 5048-5079.
87. Perdew JP, Yue W. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B** 33 (1986), 8800-8802.
88. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters** 77 (1996) 3865-3868.
89. Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A** 38 (1988) 3098-3100.
90. Becke AD. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. **The Journal of Chemical Physics** 107 (1997) 8554-8560.
91. Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B** 37 (1988) 785-789.
92. Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics** 98 (1993) 5648-5652.
93. Demir S, Fellah MF. A DFT study on Pt doped (4,0) SWCNT: CO adsorption and sensing. **Applied Surface Science** 504 (2020) 144141.
94. Burke K. Perspective on density functional theory. **The Journal of Chemical Physics** 136 (2012) 150901.
95. Morgante P, Peverati R. The devil in the details: A tutorial review on some undervalued aspects of density functional theory calculations. **International Journal of Quantum Chemistry** 120 (2020) e26332.
96. Langreth DC, Lundqvist BI, Chakarova-Käck SD, Cooper VR, Dion M, Hyldgaard P, Kelkkanen A, Kleis J, Kong L, Li S, Moses PG, Murray E, Puzder A, Rydberg H, Schröder E,

Thonhauser T. A density functional for sparse matter. **Journal of Physics: Condensed Matter** 21 (2009) 084203.

97. Vydrov OA, Voorhis TV. Nonlocal van der Waals density functional: the simpler the better. **Journal of Chemical Physics** 133 (2010) 244103.

98. Grimme S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. **Journal of Computational Chemistry** 25 (2004) 1463-1473.

99. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **Journal of Computational Chemistry** 27 (2006) 1787-1799.

100. Grimme S. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **Journal of Chemical Physics** 132 (2010) 154104.

101. Brandenburg JG, Bannwarth C, Hansen A, Grimme S. B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method. **Journal of Chemical Physics** 148 (2018) 064104.

102. Grimme S, Hansen A, Brandenburg JG, Bannwarth C. Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods. **Chemical Reviews** 116 (2016) 5105-5154.

103. Boys SF. Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. **Proceedings of the Royal Society of London Series A**, 200 (1950) 542-554.

104. Hehre WJ, Ditchfield R, Pople JA. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. **Journal of Chemical Physics** 56 (1972) 2257-2261.

105. Boys SF, Bernardi F. The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors. **Molecular Physics** 19 (1970) 553-566.

106. Guadagnini PH, Bruns RE, Souza AA. Cargas atômicas em moléculas. **Química Nova** 19 (1996) 148-155.

107. Mulliken RS. Electronic Population Analysis on LCAO—MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies. **The Journal of Chemical Physics** 23 (1955) 1841-1846.

108. Glendening ED, Landis CR, Weinhold F. Natural bond orbital methods. **WIREs Computational Molecular Science** 2 (2012) 1-42.

109. Mahajana S, Jagtap S. Metal-oxide semiconductors for carbon monoxide (CO) gas sensing: A review. **Applied Materials Today** 18 (2020) 100483.

110. Dalefield R. Smoke and Other Inhaled Toxicants. *In: Veterinary Toxicology for Australia and New Zealand*. 1<sup>st</sup> edn. Amsterdam: Elsevier Inc., 2017, p. 361-371.
111. Pillay VV. Asphyxiant Poisons. *In: Modern Medical Toxicology*. Jaypee Brothers Medical, 2013, p. 349-371.
112. Shimizu T, Huang D, Yan F, Stranova M, Bartosova M, Fojtíková V, Martínková M. Gaseous O<sub>2</sub>, NO, and CO in Signal Transduction: Structure and Function Relationships of Heme-Based Gas Sensors and Heme-Redox Sensors. **Chemical Reviews** 115 (2015) 6491-6533.
113. Collison HA, Rodkey FL, O'Neal JD. Determination of Carbon Monoxide in Blood by Gas Chromatography. **Clinical Chemistry** 14 (1986) 162-171.
114. Vreman HJ, Wong RJ, Kadotani T, Stevenson DK. Determination of carbon monoxide (CO) in rodent tissue: Effect of heme administration and environmental CO exposure. **Analytical Biochemistry** 341 (2005) 280-289.
115. Ohta K, Terai H, Kimura I, Tanaka K. Simultaneous Determination of Hydrogen, Methane, and Carbon Monoxide in Water by Gas Chromatography with a Semiconductor Detector. **Analytical Chemistry** 71 (1999) 2697-2699.
116. Mao Q, Kawaguchi AT, Mizobata S, Motterlini R, Foresti R, Kitagishi H. Sensitive quantification of carbon monoxide in vivo reveals a protective role of circulating hemoglobin in CO intoxication. **Communications Biology** 4 (2021) 425.
117. Rodkey FL, Hill TA, Pitts LL, Robertson RF. Spectrophotometric measurement of carboxyhemoglobin and methemoglobin in blood. **Clinical Chemistry** 2 (1979) 1388-1393.
118. Sakata M, Yoshida A, Haga M. Simple determination of carboxyhemoglobin by double wavelength spectrophotometry of absorbance difference and the comparison with gas chromatographic method. **Forensic Science International** 21 (1983) 187-195.
119. Fung YS, Wong CCW. Determination of carbon monoxide in ambient air using piezoelectric crystal sorption detection. **Analytica Chimica Acta** 456 (2002) 227-239.
120. Schmitt K, Tarantik KR, Pannek C, Wöllenstein J. Colorimetric Materials for Fire Gas Detection – A Review. **Chemosensors** 6 (2018) 14.
121. Wang R, Zhang D, Liu C. Theoretical prediction of a novel inorganic fullerene-like family of silicon-carbon materials. **Chemical Physics Letters** 411 (2005) 333-338.
122. Wang B, Nagase S, Zhao J, Wang G. Structural growth sequences and electronic properties of zinc oxide clusters (ZnO)<sub>n</sub> (n = 2-18). **The Journal of Physical Chemistry C** 111 (2007) 4956-4963.
123. Hojatkashani L. Adsorption Behavior of CO on Pristine and Doped B<sub>12</sub>P<sub>12</sub> Nanocage: A DFT Study. **Oriental Journal of Chemistry** 31 (2015) 2087-2097.

124. Padash R, Esfahani MR, Rad AS. The computational quantum mechanical study of sulfamide drug adsorption onto  $X_{12}Y_{12}$  fullerene-like nanocages: detailed DFT and QTAIM investigations. **Journal of Biomolecular Structure and Dynamics** 39 (2020) 5427-5437.
125. Cao Y, Khan A, Tazikheh-Lemeski E, Javan M, Baei MT, Taghartapeh MR, Mighani H, Soltani A, Pishnamazi M, Nouri A, Albadarin AB. Modeling and simulation of external electric field application for diisopropyl methylphosphonate sensing through  $B_{12}N_{12}$  fullerene. **Journal of Molecular Liquids** 340 (2021) 116845.
126. Soltani A, Baei MT, Taghartapeh MR, Lemeski ET, Shojaei S. Phenol interaction with different nano-cages with and without an electric field: a DFT study. **Structural Chemistry** 26 (2015) 685-693.
127. Ammar HY, Eid KhM, Badran HM. The impact of an external electric field on methanol adsorption on  $XB_{11}N_{12}$  ( $X=B, Co, Ni$ ) nano-cages: A DFT and TD-DFT study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 153 (2021) 110033.
128. Frisch MJGW, Trucks HB, Schlegel GE et al. **Gaussian 09**, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford, 2009.
129. Escobedo-Morales A, Tepech-Carrillo L, Bautista-Hernández A, Camacho-García JH, Cortes-Arriagada D, Chigo-Anota E. Effect of Chemical Order in the Structural Stability and Physicochemical Properties of  $B_{12}N_{12}$  Fullerenes. **Scientific Reports** 9 (2019) 16521.
130. Ellenbogen JC, Love JC. Architectures for molecular electronic computers. I. Logic structures and an adder designed from molecular electronic diodes. **Proceedings of the IEEE** 88 (2000) 386-426.
131. Ding S, Gu W. Evaluate the potential utilization of  $B_{24}N_{24}$  fullerene in the recognition of COS,  $H_2S$ ,  $SO_2$ , and  $CS_2$  gases (environmental pollution). **Journal of Molecular Liquids** 345 (2022) 117041.
132. Movlaroooy T, Fadradi MA. Adsorption of cyanogen chloride on the surface of boron nitride nanotubes for CNCl sensing. **Chemical Physics Letters** 700 (2018) 7-14.
133. Raad NH, Manavizadeh N, Frank I, Nadimi E. Gas sensing properties of a two-dimensional graphene/h-BN multi-heterostructure toward  $H_2O$ ,  $NH_3$  and  $NO_2$ : A first principles study. **Applied Surface Science** 565 (2021) 150454.
134. Patel S, Patel P, Chodvadiya D, Som NN, Jha PK. Adsorption performance of  $C_{12}$ ,  $B_6N_6$  and  $Al_6N_6$  nanoclusters towards hazardous gas molecules: A DFT investigation for gas sensing and removal application. **Journal of Molecular Liquids** 352 (2022) 118702.
135. Zhang L, Cheng X, Li X-H, Chen J-H, Sun W-M. A DFT study on the adsorption behavior of antiviral Favipiravir drug on  $B_nN_n$  ( $n = 12, 16, 20$ , and  $24$ ) nanocages: The size effect. **Journal of Molecular Liquids** 360 (2022) 119383.

136. Jameh-Bozorghi S, Soleymanabadi H. Warped C<sub>80</sub>H<sub>30</sub> nanographene as a chemical sensor for CO gas: DFT studies. **Physics Letters A** 381 (2017) 646-651.
137. Steinhauer S. Gas Sensors Based on Copper Oxide Nanomaterials: A Review. **Chemosensors** 9 (2021) 51.
138. Peyghan AA, Soltani A, Pahlevani AA, Kanani Y, Khajeh S. A first-principles study of the adsorption behavior of CO on Al- and Ga-doped single-walled BN nanotubes. **Applied Surface Science** 270 (2013) 25-32.
139. Fan G, Wang X, Tu X, Xu H, Wang Q, Chu X. Density functional theory study of Cu-doped BNNT as highly sensitive and selective gas sensor for carbon monoxide. **Nanotechnology** 32 (2021) 075502.
140. Gong H, Hu JQ, Wang JH, Ong CH, Zhu FR. Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO. **Sensors Actuators B** 115 (2006) 247-251.
141. Bhardwaj N, Pandey A, Satpati B, Tomar M, Gupta V, Mohapatra S. Enhanced CO gas sensing properties of Cu doped SnO<sub>2</sub> nanostructures prepared by a facile wet chemical method. **Physical Chemistry Chemical Physics** 18 (2016) 18846.
142. Grimme S. Density functional theory with London dispersion corrections. **WIREs Computational Molecular Science** 1 (2011) 211-228.
143. Janjua MRSA. Prediction and Understanding: Quantum Chemical Framework of Transition Metals Enclosed in a B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> Inorganic Nanocluster for Adsorption and Removal of DDT from the Environment. **Inorganic Chemistry** 60 (2021) 10837-10847.
144. Hossain MdR, Hasan MdM, Nishat M, Noor-E-Ashrafi, Ahmed F, Ferdous T, Hossain MdA. DFT and QTAIM investigations of the adsorption of chlormethine anticancer drug on the exterior surface of pristine and transition metal functionalized boron nitride fullerene. **Journal of Molecular Liquids** 323 (2021) 114627.
145. O'Boyle NM, Tenderholt AL, Langner KM. cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms. **Journal of Computational Chemistry** 33 (2008) 839-845.
146. Sutradhar T, Misra A. Theoretical Study on the Nonlinear Optical Property of Boron Nitride Nanoclusters Functionalized by Electron Donating and Electron Accepting Groups. **The Journal of Physical Chemistry A** 125 (2021) 2436-2445.
147. Sousa NS, Silva ALP, Silva ACA, Varela Júnior JJG. Cu-modified B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage as a chemical sensor for nitrogen monoxide gas: a density functional theory study. **Journal of Nanoparticle Research** 25 (2023) 248.
148. Zhao Z, Li Z, Wang Q. Structures, electronic and magnetic properties of transition metal atoms encapsulated in B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> cage. **Chemical Physics Letters** 739 (2020) 136922.

149. Silva ALP, Almeida LF, Marques ALB, Varela Júnior JJG, Tanaka AA, Silva ABF. CO bonding in FeN<sub>4</sub> complexes and the effect of the macrocycle ligand: A DFT study. **Polyhedron** 67(2014) 36-43.
150. Pineda-Reyes AM, Herrera-Rivera MR, Rojas-Chávez H, Cruz-Martínez H, Medina DI. Recent Advances in ZnO-Based Carbon Monoxide Sensors: Role of Doping. **Sensors** 21 (2021) 4425.
151. Cui H, Zhang X, Zhang G, Tang J. Pd-doped MoS<sub>2</sub> monolayer: a promising candidate for DGA in transformer oil based on DFT method. **Applied Surface Science** 470 (2019) 1035-1042.
152. Mondal S, Bhattacharyya SR, Mitra P. Effect of Al doping on microstructure and optical band gap of ZnO thin film synthesized by successive ion layer adsorption and reaction. **Pramana - Journal of Physics** 80 (2013) 315–326.
153. Redondo A, Zeiri Y, Lowand JJ, Goddard WA. Application of transition state theory to desorption from solid surfaces: Ammonia on Ni(111). **The Journal of Chemical Physics** 79 (1983) 6410.
154. Koettgen J, Zacherle T, Grieshammer S, Martin M. Ab initio calculation of the attempt frequency of oxygen diffusion in pure and samarium doped ceria. **Physical Chemistry Chemical Physics** 19 (2017) 9957-9973.
155. Vadalkar S, Chodvadiya D, Som NN, Vyas KN, Jha PK, Chakraborty B. An Ab-initio Study of the C<sub>18</sub> nanocluster for Hazardous Gas Sensor Application. **ChemistrySelect** 7 (2022) e202103874.
156. Zhang X, Lei Y, Wu X, Hu W. Experimental sensing and density functional theory study of H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> adsorption on Au-modified graphene. **Advanced Science** 2 (2015) 1500101.
157. Ma S, Li D, Rao X, Xia X, Su Y, Lu Y. Pd-doped h-BN monolayer: a promising gas scavenger for SF<sub>6</sub> insulation devices. **Adsorption** 26 (2020) 619-626.
158. Cui H, Jia P, Peng X, Li P. Adsorption and sensing of CO and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> by S-defected SnS<sub>2</sub> monolayer for DGA in transformer oil: A DFT study. **Materials Chemistry and Physics** 249 (2020) 123006.
159. Maity A, Ghosh A, Majumder SB. Engineered spinel–perovskite composite sensor for selective carbon monoxide gas sensing. **Sensors Actuators B** 225 (2016) 128-140.
160. Bhowmick T, Nag S, Majumder SB. Investigations on lanthanum iron cobalt oxide thin film as selective carbon monoxide sensor. **Journal of Alloys and Compounds** 884 (2021) 161161.
161. Ambardekar V, Bandyopadhyay PP, Majumder SB. Plasma sprayed copper oxide sensor for selective sensing of carbon monoxide. **Materials Chemistry and Physics** 258 (2021) 123966.

162. Moon WJ, Yu JH, Choi GM. The CO and H<sub>2</sub> gas selectivity of CuO-doped SnO<sub>2</sub>-ZnO composite gas sensor. **Sensors Actuators B** 87 (2002) 464-470.
163. Hjiri M, Zahmouli N, Dhahri R, Leonardi SG, Mir LE, Neri G. Doped-ZnO nanoparticles for selective gas sensors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** 28 (2017) 9667-9674.
164. Liu X, Cheng S, Liu H, Hu S, Zhang D, Ning H. A Survey on Gas Sensing Technology. **Sensors** 12 (2012) 9635-9665.
165. Derakhshandeh M, Anaraki-Ardakani H. A computational study on the experimentally observed sensitivity of Ga-doped ZnO nanocluster toward CO gas. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures** 84 (2016) 298-302.
166. Fadradi MA, Movlaroooy T. Ab initio study of adsorption of CO on BNNTs: For gas nanosensor applications. **Materials Chemistry and Physics** 215 (2018) 360-367.
167. Mohammadi MD, Abdullah HY, Biskos G, Bhowmick S. Adsorbing CNCl on pristine, C-, and Al-doped boron nitride nanotubes: A density functional theory study. **Computational and Theoretical Chemistry** 1220 (2023) 113980.
168. Silva ALP, Sousa NS, Varela Júnior JJG. Theoretical studies with B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> as a toxic gas sensor: a review. **Journal of Nanoparticle Research** 25 (2023) 22.
169. Yang X, Lan L, Zhao Z, Zhou S, Kang K, Song H, Bai S. A Review on Cyanide Gas Elimination Methods and Materials. **Molecules** 27 (2022) 7125.
170. Jain R, Kumar S. Cyanogen chloride: Risk assessment, environmental, and health hazard. In: **Hazardous Gases**. Academic Press. 2021, p. 127-139.
171. Jaszczak E, Polkowska Z, Narkowicz S, Namieśnik J. Cyanides in the environment—analysis—problems and challenges. **Environmental Science and Pollution Research** 24 (2017) 15929-15948.
172. Wang H, Liu X. Diagnosis and treatment of acute cyanide poisoning. **Chinese Medical Journal** 44 (2009) 73-74.
173. Salem H, Ternay Jr. AL, Smart JK. Brief History and Use of Chemical Warfare Agents in Warfare and Terrorism. In: **Chemical Warfare Agents**, Academic: San Diego, 2008, p. 1-20.
174. Chauhan S, Chauhan S, Cruz RD, Faruqi S, Singh KK, Varma S, Singh M, Karthik V. Chemical warfare agents. **Environmental Toxicology and Pharmacology** 26 (2008) 113-122.
175. Ganesan K, Raza SK, Vijayaraghavan R. Chemical warfare agents. **Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences** 2 (2010) 166-178.
176. Xie Y, Recklow DA. A rapid and simple analytical method for cyanogen chloride and cyanogen bromide in drinking water. **Water Research** 27 (1993) 507-511.



177. Cancho B, Ventura F, Galceran MT. Simultaneous determination of cyanogen chloride and cyanogen bromide in treated water at sub- $\mu\text{g/L}$  levels by a new solid-phase microextraction–gas chromatographic–electron-capture detection method. **Journal of Chromatography A** 897 (2000) 307-315.
178. Benjamin I, Louis H, Okon GA, Qader SW, Afahanam LE, Fidelis CF, Eno EA, Ejiofor EE, Manicum A-LE. Transition metal-decorated  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{-X}$  (X= Au, Cu, Ni, Os, Pt, and Zn) nanoclusters as biosensors for carboplatin. **ACS Omega** 8 (2023) 10006-10021.
179. Bhuvaneswari R, Nagarajan V, Chandiramouli R. Exploring adsorption mechanism of hydrogen cyanide and cyanogen chloride molecules on arsenene nanoribbon from first-principles. **Journal of Molecular Graphics and Modelling** 89 (2019) 13-21.
180. Soltani A, Baei MT, Ghasemi AS, Lemeski ET, Amirabadi KH. Adsorption of cyanogen chloride over Al- and Ga-doped BN nanotubes. **Superlattices and Microstructures** 75 (2014) 564-575.
181. Sneha P, Nagarajan V, Chandiramouli R. Interaction Behavior of Cyanogen Fluoride and Chloride Gas Molecules on Red Phosphorene Nanosheet: A DFT Study. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials** 29 (2019) 954-963.
182. Zhu P, Tang F, Wang S, Cao W, Wang Q. Adsorption performance of CNCl,  $\text{NH}_3$  and GB on modified graphene and the selectivity in  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  environment. **Materials Today Communications** 33 (2022) 104280.
183. Jyothi MS, Nagarajan V, Chandiramouli R. Investigation on adsorption properties of HCN and ClCN blood agents on  $\theta$ -phosphorene nanosheets – A first-principles insight. **Chemical Physics** 538 (2020) 110896.
184. Rouhani M. DFT study on adsorbing and detecting possibility of cyanogen chloride by pristine, B, Al, Ga, Si and Ge doped graphene. **Journal of Molecular Structure** 1181 (2019) 518-535.
185. Pakravan P, Siadati SA. The possibility of using  $\text{C}_{20}$  fullerene and graphene as semiconductor segments for detection, and destruction of cyanogen-chloride chemical agent. **Journal of Molecular Graphics and Modelling** 75 (2017) 80-84.
186. Vessally E, Moladoust R, Mousavi-Khoshdell SM, Esrafil MD, Hosseini A, Edjlali L. The ClCN adsorption on the pristine and Al-doped boron nitride nanosheet, nanocage, and nanocone: Density functional studies. **Thin Solid Films** 645 (2018) 363-369.
187. Neese F. The ORCA program system. **WIREs Computational Molecular Science** 2 (2012) 73-78.
188. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **WIREs Computational Molecular Science** 8 (2018) e1327.

189. Neese F. Software update: The ORCA program system–Version 5.0, **WIREs Computational Molecular Science** 12 (2022) e1606.
190. Zhang J, Lu T. Efficient evaluation of electrostatic potential with computerized optimized code. **Physical Chemistry Chemical Physics** 23 (2021) 20323-20328.
191. Lu T, Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry** 29 (2012) 580-592.
192. Ghosh DC, Biswas R. Theoretical Calculation of Absolute Radii of Atoms and Ions. Part 1. The Atomic Radii. **International Journal of Molecular Sciences** 3 (2002) 87-113.
193. Silva ALP, Almeida LF, Marques ALB, Costa HR, Tanaka AA, Silva ABF, Varela Júnior JJG. Quantum chemical DFT study of the interaction between molecular oxygen and FeN<sub>4</sub> complexes, and effect of the macrocyclic ligand. **Journal of Molecular Modeling** 20 (2014) 2131.
194. Bridgeman AJ, Cavigliasso G, Ireland LR, Rothery J. The Mayer bond order as a tool in inorganic chemistry. **Dalton Transactions** 14 (2001) 2095-2108.
195. Hassanpour A, Ebrahimiasl S, Youseftabar-Miri L, Ebadi A, Ahmadi S, Eslami M. A DFT study on the electronic detection of mercaptopurine drug by boron carbide nanosheets. **Computational and Theoretical Chemistry** 1198 (2021) 113166.
196. Korotcenkov G. Sensing layers in work-function-type gas sensors. *In: Handbook of Gas Sensor Materials*; Springer New York: New York, 2013, p. 377-388.
197. Dushman S. Electron Emission from Metals as a Function of Temperature. **Physical Review** 21 (1923) 623-636.
198. Potje-Kamloth K. Semiconductor junction gas sensors. **Chemical Reviews** 108 (2008) 367-399.
199. Bashiri S, Vessally E, Bekhradnia A, Hosseinian A, Edjlali L. Utility of extrinsic [60] fullerenes as work function type sensors for amphetamine drug detection: DFT studies. **Vacuum** 136 (2017) 156-162.
200. Smith AL, Breitwieser R. Richardson-Dushman Equation Monograph. **Journal of Applied Physics** 41 (1970) 436.

## **APÊNDICES**

## APÊNDICE A – LISTA DE ARTIGOS

O trabalho descrito nesta tese foi publicado nos seguintes artigos:

1. **Silva, A. L. P.**; Sousa, N. de S.; Varela Júnior, J. de J. G. Theoretical studies with  $B_{12}N_{12}$  as a toxic gas sensor: a review. *Journal of Nanoparticle Research* 25 (2023) 22. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-023-05667-9>
2. **Silva, A. L. P.**; Varela Júnior, J. de J. G. Carbon monoxide interaction with  $B_{12}N_{12}$  nanocage with and without an external electric field: a DFT study. *Journal of Nanoparticle Research* 24 (2022) 1. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-021-05382-3>
3. **Silva, A. L. P.**; Varela Júnior, J. de J. G. Density Functional Theory Study of Cu-Modified  $B_{12}N_{12}$  Nanocage as a Chemical Sensor for Carbon Monoxide Gas. *Inorganic Chemistry* 62 (2023) 1926-1934. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01621>
4. **Silva, A. L. P.**; Varela Júnior, J. de J. G.  $MB_{11}N_{12}$  (M = Fe–Zn) nanocages for cyanogen chloride detection: A DFT study. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* (2023). DOI: <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02824-4>

### Demais publicações ao longo do doutorado:

1. **Silva, A. L. P.**; Silva, A. C. A.; Varela Júnior, J. de J. G. Putrescine adsorption on pristine and Cu-decorated  $B_{12}N_{12}$  nanocages: A density functional theory study. *Computational and Theoretical Chemistry* 1215 (2022) 113836. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113836>
2. Silva, A. C. A.; Caetano, C. V.; **Silva, A. L. P.**; Varela Júnior, J. de J. G. A detailed theoretical study of the low-energy structures of Au–Ag bimetallic clusters. *Journal of Nanoparticle Research* 24 (2022) 46. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-022-05415-5>

3. Ferreira, F. G. de S.; Caetano, C. V.; Navis, C. N.; **Silva, A. L. P.**; Varela Júnior, J. de J. G. Detection of cadaverine and putrescine on (10,0) carbon, boron nitride and gallium nitride nanotubes: a density functional theory study. *New Journal of Chemistry* 46 (2022) 20729-20736. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2NJ02732A>
4. Sousa, N. de S.; **Silva, A. L. P.**; Silva, A. C. A.; Varela Júnior, J. de J. G. Cu-modified B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage as a chemical sensor for nitrogen monoxide gas: A Density Functional Theory study. *Journal of Nanoparticle Research*, 25 (2023) 248. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-023-05898-w>

## APÊNDICE B – Frequências vibracionais ( $\nu_{\min}$ e $\nu_{\max}$ ) com e sem CO

Resultados dos modos mínimo e máximo das frequências vibracionais ( $\nu_{\min}$  e  $\nu_{\max}$  em  $\text{cm}^{-1}$ ) com e sem molécula de CO para todos os sistemas estudados.

| Sistema                               | $\nu_{\min}/\text{cm}^{-1}$ | $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ | Sistema                                   | $\nu_{\min}/\text{cm}^{-1}$ | $\nu_{\max}^a/\text{cm}^{-1}$ |
|---------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$          | 313,78                      | 1399,64                     | $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{-CO}$    | 40,91                       | 2155,91                       |
| $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$        | 135,89                      | 1393,98                     | $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}\text{-CO}$  | 35,60                       | 2137,59                       |
| $\text{B}_{12}\text{N}_{11}\text{Cu}$ | 165,53                      | 1403,29                     | $\text{B}_{12}\text{N}_{11}\text{Cu-CO}$  | 5,16                        | 2047,69                       |
| $\text{Cu@b}_{64}$                    | 93,06                       | 1400,03                     | $\text{Cu@b}_{64}\text{-CO}$              | 26,61                       | 2015,70                       |
| $\text{Cu@b}_{66}$                    | 99,89                       | 1408,69                     | $\text{Cu@b}_{66}\text{-CO}$              | 17,84                       | 2005,07                       |
| $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}$       | 100,61                      | 1317,01                     | $\text{Cu@B}_{12}\text{N}_{12}\text{-CO}$ | 51,15                       | 1870,61                       |

<sup>a</sup>  $\nu_{\max}$  também indica a frequência de estiramento (C-O) nos complexos.

### APÊNDICE C – Frequências vibracionais ( $\nu_{\min}$ e $\nu_{\max}$ ) para os interferentes

Resultados dos modos mínimo e máximo das frequências vibracionais ( $\nu_{\min}$  e  $\nu_{\max}$  em  $\text{cm}^{-1}$ ) resultantes da interação dos gases  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$  com as nanogaiolas  $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$ .

| Sistema                                           | $\nu_{\min}/\text{cm}^{-1}$ | $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ |
|---------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}\text{-CH}_4$        | 50,68                       | 3131,73                     |
| $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}\text{-CO}_2$        | 20,91                       | 2375,39                     |
| $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}\text{-H}_2$         | 74,87                       | 4352,94                     |
| $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}\text{-N}_2\text{O}$ | 25,02                       | 2320,56                     |

### APÊNDICE D – Frequências vibracionais ( $\nu_{\min}$ e $\nu_{\max}$ ) com e sem CNCl

Resultados dos modos mínimo e máximo das frequências vibracionais ( $\nu_{\min}$  e  $\nu_{\max}$  em  $\text{cm}^{-1}$ ) com e sem molécula de CNCl para todos os sistemas estudados.

| Sistema                        | $\nu_{\min}/\text{cm}^{-1}$ | $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ | System                                     | $\nu_{\min}/\text{cm}^{-1}$ | $\nu_{\max}^a/\text{cm}^{-1}$ |
|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$   | 319,57                      | 1454,61                     | $\text{B}_{12}\text{N}_{12}\text{-CNCl}$   | 27,08                       | 2348,92                       |
| $\text{FeB}_{11}\text{N}_{12}$ | 192,04                      | 1445,92                     | $\text{FeB}_{11}\text{N}_{12}\text{-CNCl}$ | 21,79                       | 2209,83                       |
| $\text{CoB}_{11}\text{N}_{12}$ | 190,42                      | 1446,94                     | $\text{CoB}_{11}\text{N}_{12}\text{-CNCl}$ | 24,32                       | 2254,52                       |
| $\text{NiB}_{11}\text{N}_{12}$ | 56,43                       | 1448,85                     | $\text{NiB}_{11}\text{N}_{12}\text{-CNCl}$ | 24,16                       | 2292,75                       |
| $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}$ | 141,32                      | 1448,23                     | $\text{CuB}_{11}\text{N}_{12}\text{-CNCl}$ | 18,26                       | 2312,61                       |
| $\text{ZnB}_{11}\text{N}_{12}$ | 147,31                      | 1444,98                     | $\text{ZnB}_{11}\text{N}_{12}\text{-CNCl}$ | 15,60                       | 2304,57                       |

<sup>a</sup>  $\nu_{\max}$  também indica a frequência de estiramento (C-N) nos complexos.



## **ANEXOS**



# Theoretical studies with $B_{12}N_{12}$ as a toxic gas sensor: a review

Adilson Luís Pereira Silva ·  
Natanael de Sousa Sousa ·  
Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior

Received: 30 August 2022 / Accepted: 30 December 2022  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature B.V. 2023

**Abstract** This systematic review presents an overview, from 2011 to 2022, of how pure  $B_{12}N_{12}$  and  $B_{12}N_{12}$ -modified nanocages have been used to detect toxic gases from studies based on density functional theory (DFT). Searches were carried out in the ISI Web of Science, Science Direct, and Scopus databases to identify all studies related to  $B_{12}N_{12}$  nanocages and, with the application of exclusion and inclusion criteria, to select articles involving theoretical studies of pure  $B_{12}N_{12}$  and  $B_{12}N_{12}$ -modified nanocages as toxic gas sensors. In addition, from our analysis of these articles, we infer that a pure  $B_{12}N_{12}$  nanocage can selectively detect  $O_3$ ,  $HNO$ ,  $NO$ ,  $CO$ ,  $ClCN$ , and  $FCN$  gases. However, it cannot detect  $N_2O$  and  $NH_3$ . In contrast, metal-modified  $B_{12}N_{12}$  nanocage can detect a wider range of gases such as  $CO$ ,  $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SO_2$ ,  $O_3$ ,  $COCl_2$ ,  $NCCN$ , and  $ClCN$ . However, few studies have discussed the interference effects due to the presence of other gases in the atmosphere and/or the incorporation of different structural modifications (decorated, doped, and encapsulated) into the cage. Lastly, this systematic

review will guide the development of new applications of nanocages in the selective detection of toxic gases.

**Keywords** Nanocages · Sensors ·  $B_{12}N_{12}$  · Toxic gases · DFT

## Introduction

The world of nanotechnology in the 1980s gained a new line of research with the discovery of  $C_{60}$  [1], a spherical structure called fullerene. Since then, several experimental and theoretical studies have been carried out with  $C_{60}$  and smaller systems such as  $C_{24}$  to understand their geometric, optical, and electronic properties and possible applications [2, 3]. Advances in the study of this new family of compounds have allowed scientists to develop new nanocages with elements other than carbon, such as boron nitride  $(BN)_n$  nanocages, which have been studied for diverse applications [4]. Examples of applications include drug delivery [5, 6],  $H_2$  storage [7, 8], lithium and sodium batteries [9, 10], and toxic substance sensors [11–15].

Thus,  $(BN)_n$  nanocages are versatile materials with applications in several areas. In this review, however, the focus is on the application of  $(BN)$  as a toxic gas sensor, which has aroused intense interest in the scientific community in recent years owing to its rapid detection potential, high sensitivity, and low recovery time. Despite these characteristics, some gases

---

A. L. P. Silva  
Universidade Estadual Do Maranhão, São Luís,  
MA 65055-310, Brazil

A. L. P. Silva · N. de Sousa Sousa ·  
J. de Jesus Gomes Varela Júnior (✉)  
Universidade Federal Do Maranhão, São Luís,  
MA 65080-805, Brazil  
e-mail: jaldyr.varela@ufma.br

## SPRINGER NATURE LICENSE TERMS AND CONDITIONS

May 02, 2023

---

---

This Agreement between Universidade Federal do Maranhão -- Adilson Silva ("You") and Springer Nature ("Springer Nature") consists of your license details and the terms and conditions provided by Springer Nature and Copyright Clearance Center.

|                                        |                                                                 |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| License Number                         | 5540960190790                                                   |
| License date                           | May 02, 2023                                                    |
| Licensed Content Publisher             | Springer Nature                                                 |
| Licensed Content Publication           | Journal of Nanoparticle Research                                |
| Licensed Content Title                 | Theoretical studies with B12N12 as a toxic gas sensor: a review |
| Licensed Content Author                | Adilson Luís Pereira Silva et al                                |
| Licensed Content Date                  | Jan 13, 2023                                                    |
| Type of Use                            | Thesis/Dissertation                                             |
| Requestor type                         | academic/university or research institute                       |
| Format                                 | electronic                                                      |
| Portion                                | full article/chapter                                            |
| Will you be translating?               | no                                                              |
| Circulation/distribution               | 1 - 29                                                          |
| Author of this Springer Nature content | yes                                                             |

Title Teoria do funcional da densidade aplicada ao estudo da interação entre nanocages de nitreto de boro (BN) puras e dopadas com cobre e os gases tóxicos CO, CNCl e COCl<sub>2</sub>

Institution name Universidade Federal do Maranhão

Expected presentation date Sep 2023

Universidade Federal do Maranhão  
Av. dos Portugueses, n. 1966, Bacanga

Requestor Location

São Luís, Maranhão 65080-805  
Brazil  
Attn: Universidade Federal do Maranhão

Total 0.00 USD

Terms and Conditions

### Springer Nature Customer Service Centre GmbH Terms and Conditions

The following terms and conditions ("Terms and Conditions") together with the terms specified in your [RightsLink] constitute the License ("License") between you as Licensee and Springer Nature Customer Service Centre GmbH as Licensors. By clicking 'accept' and completing the transaction for your use of the material ("Licensed Material"), you confirm your acceptance of and obligation to be bound by these Terms and Conditions.

#### 1. Grant and Scope of License

1. 1. The Licensors grants you a personal, non-exclusive, non-transferable, non-sublicensable, revocable, world-wide License to reproduce, distribute, communicate to the public, make available, broadcast, electronically transmit or create derivative works using the Licensed Material for the purpose(s) specified in your RightsLink Licence Details only. Licenses are granted for the specific use requested in the order and for no other use, subject to these Terms and Conditions. You acknowledge and agree that the rights granted to you under this License do not include the right to modify, edit, translate, include in collective works, or create derivative works of the Licensed Material in whole or in part unless expressly stated in your RightsLink Licence Details. You may use the Licensed Material only as permitted under this Agreement and will not reproduce, distribute, display, perform, or otherwise use or exploit any Licensed Material in any way, in whole or in part, except as expressly permitted by this License.

1. 2. You may only use the Licensed Content in the manner and to the extent permitted by these Terms and Conditions, by your RightsLink Licence Details and by any applicable laws.

1. 3. A separate license may be required for any additional use of the Licensed Material, e.g. where a license has been purchased for print use only, separate permission must be obtained for electronic re-use. Similarly, a License is only valid in the language selected and does not apply for editions in other languages unless additional translation rights have been granted separately in the License.

1. 4. Any content within the Licensed Material that is owned by third parties is expressly excluded from the License.

1. 5. Rights for additional reuses such as custom editions, computer/mobile applications, film or TV reuses and/or any other derivative rights requests require additional permission and may be subject to an additional fee. Please apply to [journalpermissions@springernature.com](mailto:journalpermissions@springernature.com) or [bookpermissions@springernature.com](mailto:bookpermissions@springernature.com) for these rights.

## **2. Reservation of Rights**

Licensor reserves all rights not expressly granted to you under this License. You acknowledge and agree that nothing in this License limits or restricts Licensor's rights in or use of the Licensed Material in any way. Neither this License, nor any act, omission, or statement by Licensor or you, conveys any ownership right to you in any Licensed Material, or to any element or portion thereof. As between Licensor and you, Licensor owns and retains all right, title, and interest in and to the Licensed Material subject to the license granted in Section 1.1. Your permission to use the Licensed Material is expressly conditioned on you not impairing Licensor's or the applicable copyright owner's rights in the Licensed Material in any way.

## **3. Restrictions on use**

3. 1. Minor editing privileges are allowed for adaptations for stylistic purposes or formatting purposes provided such alterations do not alter the original meaning or intention of the Licensed Material and the new figure(s) are still accurate and representative of the Licensed Material. Any other changes including but not limited to, cropping, adapting, and/or omitting material that affect the meaning, intention or moral rights of the author(s) are strictly prohibited.

3. 2. You must not use any Licensed Material as part of any design or trademark.

3. 3. Licensed Material may be used in Open Access Publications (OAP), but any such reuse must include a clear acknowledgment of this permission visible at the same time as the figures/tables/illustration or abstract and which must indicate that the Licensed Material is not part of the governing OA license but has been reproduced with permission. This may be indicated according to any standard referencing system but must include at a minimum 'Book/Journal title, Author, Journal Name (if applicable), Volume (if applicable), Publisher, Year, reproduced with permission from SNCSC'.

## **4. STM Permission Guidelines**

4. 1. An alternative scope of license may apply to signatories of the STM Permissions Guidelines ("STM PG") as amended from time to time and made available at <https://www.stm-assoc.org/intellectual-property/permissions/permissions-guidelines/>.

4. 2. For content reuse requests that qualify for permission under the STM PG, and which may be updated from time to time, the STM PG supersede the terms and conditions contained in this License.

4. 3. If a License has been granted under the STM PG, but the STM PG no longer apply at the time of publication, further permission must be sought from the

Rightsholder. Contact [journalpermissions@springernature.com](mailto:journalpermissions@springernature.com) or [bookpermissions@springernature.com](mailto:bookpermissions@springernature.com) for these rights.

## 5. Duration of License

5. 1. Unless otherwise indicated on your License, a License is valid from the date of purchase ("License Date") until the end of the relevant period in the below table:

|                                           |                                                                                                                                                              |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reuse in a medical communications project | Reuse up to distribution or time period indicated in License                                                                                                 |
| Reuse in a dissertation/thesis            | Lifetime of thesis                                                                                                                                           |
| Reuse in a journal/magazine               | Lifetime of journal/magazine                                                                                                                                 |
| Reuse in a book/textbook                  | Lifetime of edition                                                                                                                                          |
| Reuse on a website                        | 1 year unless otherwise specified in the License                                                                                                             |
| Reuse in a presentation/slide kit/poster  | Lifetime of presentation/slide kit/poster. Note: publication whether electronic or in print of presentation/slide kit/poster may require further permission. |
| Reuse in conference proceedings           | Lifetime of conference proceedings                                                                                                                           |
| Reuse in an annual report                 | Lifetime of annual report                                                                                                                                    |
| Reuse in training/CME materials           | Reuse up to distribution or time period indicated in License                                                                                                 |
| Reuse in newsmedia                        | Lifetime of newsmedia                                                                                                                                        |
| Reuse in coursepack/classroom materials   | Reuse up to distribution and/or time period indicated in license                                                                                             |

## 6. Acknowledgement

6. 1. The Licensor's permission must be acknowledged next to the Licensed Material in print. In electronic form, this acknowledgement must be visible at the same time as the figures/tables/illustrations or abstract and must be hyperlinked to the journal/book's homepage.

6. 2. Acknowledgement may be provided according to any standard referencing system and at a minimum should include "Author, Article/Book Title, Journal name/Book imprint, volume, page number, year, Springer Nature".

## 7. Reuse in a dissertation or thesis

7. 1. Where 'reuse in a dissertation/thesis' has been selected, the following terms apply: Print rights of the Version of Record are provided for; electronic rights for use only on institutional repository as defined by the Sherpa guideline ([www.sherpa.ac.uk/romeo/](http://www.sherpa.ac.uk/romeo/)) and only up to what is required by the awarding institution.

7. 2. For theses published under an ISBN or ISSN, separate permission is required. Please contact [journalpermissions@springernature.com](mailto:journalpermissions@springernature.com) or [bookpermissions@springernature.com](mailto:bookpermissions@springernature.com) for these rights.

7. 3. Authors must properly cite the published manuscript in their thesis according to current citation standards and include the following acknowledgement: '*Reproduced with permission from Springer Nature*'.

## 8. License Fee

You must pay the fee set forth in the License Agreement (the "License Fees"). All amounts payable by you under this License are exclusive of any sales, use, withholding, value added or similar taxes, government fees or levies or other assessments. Collection and/or remittance of such taxes to the relevant tax authority shall be the responsibility of the party who has the legal obligation to do so.

## 9. Warranty

9. 1. The Licensor warrants that it has, to the best of its knowledge, the rights to license reuse of the Licensed Material. **You are solely responsible for ensuring that the material you wish to license is original to the Licensor and does not carry the copyright of another entity or third party (as credited in the published version).** If the credit line on any part of the Licensed Material indicates that it was reprinted or adapted with permission from another source, then you should seek additional permission from that source to reuse the material.

9. 2. EXCEPT FOR THE EXPRESS WARRANTY STATED HEREIN AND TO THE EXTENT PERMITTED BY APPLICABLE LAW, LICENSOR PROVIDES THE LICENSED MATERIAL "AS IS" AND MAKES NO OTHER REPRESENTATION OR WARRANTY. LICENSOR EXPRESSLY DISCLAIMS ANY LIABILITY FOR ANY CLAIM ARISING FROM OR OUT OF THE CONTENT, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY ERRORS, INACCURACIES, OMISSIONS, OR DEFECTS CONTAINED THEREIN, AND ANY IMPLIED OR EXPRESS WARRANTY AS TO MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. IN NO EVENT SHALL LICENSOR BE LIABLE TO YOU OR ANY OTHER PARTY OR ANY OTHER PERSON OR FOR ANY SPECIAL, CONSEQUENTIAL, INCIDENTAL, INDIRECT, PUNITIVE, OR EXEMPLARY DAMAGES, HOWEVER CAUSED, ARISING OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE DOWNLOADING, VIEWING OR USE OF THE LICENSED MATERIAL REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION, WHETHER FOR BREACH OF CONTRACT, BREACH OF WARRANTY, TORT, NEGLIGENCE, INFRINGEMENT OR OTHERWISE (INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, DAMAGES BASED ON LOSS OF PROFITS, DATA, FILES, USE, BUSINESS OPPORTUNITY OR CLAIMS OF THIRD PARTIES), AND WHETHER OR NOT THE PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. THIS LIMITATION APPLIES NOTWITHSTANDING ANY FAILURE OF ESSENTIAL PURPOSE OF ANY LIMITED REMEDY PROVIDED HEREIN.

## 10. Termination and Cancellation

10. 1. The License and all rights granted hereunder will continue until the end of the applicable period shown in Clause 5.1 above. Thereafter, this license will be terminated and all rights granted hereunder will cease.

10. 2. Licensor reserves the right to terminate the License in the event that payment is not received in full or if you breach the terms of this License.

## 11. General

11. 1. The License and the rights and obligations of the parties hereto shall be construed, interpreted and determined in accordance with the laws of the Federal Republic of Germany without reference to the stipulations of the CISG (United Nations Convention on Contracts for the International Sale of Goods) or to Germany's choice-of-law principle.

11. 2. The parties acknowledge and agree that any controversies and disputes arising out of this License shall be decided exclusively by the courts of or having jurisdiction for Heidelberg, Germany, as far as legally permissible.

11. 3. This License is solely for Licensor's and Licensee's benefit. It is not for the benefit of any other person or entity.

**Questions?** For questions on Copyright Clearance Center accounts or website issues please contact [springernaturesupport@copyright.com](mailto:springernaturesupport@copyright.com) or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777. For questions on Springer Nature licensing please visit <https://www.springernature.com/gp/partners/rights-permissions-third-party-distribution>

**Other Conditions:**

Version 1.4 - Dec 2022

**Questions?** [customercare@copyright.com](mailto:customercare@copyright.com).

---

---





# Carbon monoxide interaction with B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage with and without an external electric field: a DFT study

Adilson Luís Pereira Silva ·  
Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior

Received: 21 October 2021 / Accepted: 3 December 2021  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature B.V. 2021

**Abstract** The interactions between carbon monoxide (CO) gas and boron nitride (B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>) nanocage, in the absence and presence of an external electric field, were investigated using two DFT functionals (B3LYP and B97D), and 6-31G(d) basis set. An external electric field (EF) with its intensity ranging from  $-0.514$  to  $+0.514$  V/Å was applied to the B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage, CO molecule, and B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-CO complex. Negative EF gradually increased the B<sub>64</sub> and B<sub>66</sub> bond lengths, while positive EF decreased them in the B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage. Additionally, we obtained a parabolic relationship between band gap ( $E_{\text{gap}}$ ) and the external EF on the B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> cluster, with a maximum EF =  $0$  V/Å, for the B3LYP and B97D functionals. Negative EF enhanced the adsorption energy, while positive EF inhibited the adsorption energy for two functionals of the CO molecule on the B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> cluster. Moreover, increase in the EF resulted in a decrease in the dipole moment, Mulliken charge, and band gap energy, and an increase in the sensitivity for B3LYP (19.115 up to 46.738%) and B97D (30.097 up to 61.523%), from  $-0.514$  to  $+0.514$  V/Å. Our computational results demonstrated the capability of B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>

as a sensor for potential applications in the detection of CO under an external electric field.

**Keywords** B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocage · DFT calculations · Carbon monoxide · Electric field

## Introduction

Carbon monoxide (CO) is an odorless, colorless gas, known to be one of the most toxic in the world, which disperses easily into confined spaces. CO poisoning is usually caused by inhaling the smoke generated from incomplete combustion of organic materials. Its high toxicity to humans is explained as a function of the preferred capacity of CO to bind strongly to the iron of hemoglobin (Hb), producing the complex carboxy-hemoglobin (CO-Hb), which replaces oxygen (O<sub>2</sub>) in the bloodstream, thus causing headaches, dizziness, loss of consciousness, and death (Mahajana and Jagtap 2020; Dalefield 2017; Pillay 2013; Shimizu et al. 2015).

Based on the aforementioned information, we understand that the study and development of sensors for the detection of CO could be necessary and viable. The standard analytical method for the detection and quantification of carbon monoxide is based on gas chromatography technique (Collison et al. 1968; Vreman et al. 2005; Ohta et al. 1999; Mao et al. 2021). However, spectrophotometry (Rodkey et al. 1979; Sakata et al. 1983), piezoelectric crystal sorption (Fung and Wong 2002), and colorimetric methods

A. L. P. Silva  
Universidade Estadual Do Maranhão, São Luís,  
MA 65055-310, Brazil

A. L. P. Silva · J. de Jesus Gomes Varela Júnior (✉)  
Universidade Federal Do Maranhão, São Luís,  
MA 65080-805, Brazil  
e-mail: jaldyr.varela@ufma.br

## SPRINGER NATURE LICENSE TERMS AND CONDITIONS

May 02, 2023

---

---

This Agreement between Universidade Federal do Maranhão -- Adilson Silva ("You") and Springer Nature ("Springer Nature") consists of your license details and the terms and conditions provided by Springer Nature and Copyright Clearance Center.

|                                        |                                                                                                           |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| License Number                         | 5540960001817                                                                                             |
| License date                           | May 02, 2023                                                                                              |
| Licensed Content Publisher             | Springer Nature                                                                                           |
| Licensed Content Publication           | Journal of Nanoparticle Research                                                                          |
| Licensed Content Title                 | Carbon monoxide interaction with B12N12 nanocage with and without an external electric field: a DFT study |
| Licensed Content Author                | Adilson Luís Pereira Silva et al                                                                          |
| Licensed Content Date                  | Dec 16, 2021                                                                                              |
| Type of Use                            | Thesis/Dissertation                                                                                       |
| Requestor type                         | academic/university or research institute                                                                 |
| Format                                 | electronic                                                                                                |
| Portion                                | full article/chapter                                                                                      |
| Will you be translating?               | no                                                                                                        |
| Circulation/distribution               | 1 - 29                                                                                                    |
| Author of this Springer Nature content | yes                                                                                                       |

Title Teoria do funcional da densidade aplicada ao estudo da interação entre nanocages de nitreto de boro (BN) puras e dopadas com cobre e os gases tóxicos CO, CNCl e COCl<sub>2</sub>

Institution name Universidade Federal do Maranhão

Expected presentation date Sep 2023

Universidade Federal do Maranhão  
Av. dos Portugueses, n. 1966, Bacanga

Requestor Location

São Luís, Maranhão 65080-805  
Brazil  
Attn: Universidade Federal do Maranhão

Total 0.00 USD

Terms and Conditions

### Springer Nature Customer Service Centre GmbH Terms and Conditions

The following terms and conditions ("Terms and Conditions") together with the terms specified in your [RightsLink] constitute the License ("License") between you as Licensee and Springer Nature Customer Service Centre GmbH as Licensors. By clicking 'accept' and completing the transaction for your use of the material ("Licensed Material"), you confirm your acceptance of and obligation to be bound by these Terms and Conditions.

#### 1. Grant and Scope of License

1. 1. The Licensors grants you a personal, non-exclusive, non-transferable, non-sublicensable, revocable, world-wide License to reproduce, distribute, communicate to the public, make available, broadcast, electronically transmit or create derivative works using the Licensed Material for the purpose(s) specified in your RightsLink Licence Details only. Licenses are granted for the specific use requested in the order and for no other use, subject to these Terms and Conditions. You acknowledge and agree that the rights granted to you under this License do not include the right to modify, edit, translate, include in collective works, or create derivative works of the Licensed Material in whole or in part unless expressly stated in your RightsLink Licence Details. You may use the Licensed Material only as permitted under this Agreement and will not reproduce, distribute, display, perform, or otherwise use or exploit any Licensed Material in any way, in whole or in part, except as expressly permitted by this License.

1. 2. You may only use the Licensed Content in the manner and to the extent permitted by these Terms and Conditions, by your RightsLink Licence Details and by any applicable laws.

1. 3. A separate license may be required for any additional use of the Licensed Material, e.g. where a license has been purchased for print use only, separate permission must be obtained for electronic re-use. Similarly, a License is only valid in the language selected and does not apply for editions in other languages unless additional translation rights have been granted separately in the License.

1. 4. Any content within the Licensed Material that is owned by third parties is expressly excluded from the License.

1. 5. Rights for additional reuses such as custom editions, computer/mobile applications, film or TV reuses and/or any other derivative rights requests require additional permission and may be subject to an additional fee. Please apply to [journalpermissions@springernature.com](mailto:journalpermissions@springernature.com) or [bookpermissions@springernature.com](mailto:bookpermissions@springernature.com) for these rights.

## **2. Reservation of Rights**

Licensor reserves all rights not expressly granted to you under this License. You acknowledge and agree that nothing in this License limits or restricts Licensor's rights in or use of the Licensed Material in any way. Neither this License, nor any act, omission, or statement by Licensor or you, conveys any ownership right to you in any Licensed Material, or to any element or portion thereof. As between Licensor and you, Licensor owns and retains all right, title, and interest in and to the Licensed Material subject to the license granted in Section 1.1. Your permission to use the Licensed Material is expressly conditioned on you not impairing Licensor's or the applicable copyright owner's rights in the Licensed Material in any way.

## **3. Restrictions on use**

3. 1. Minor editing privileges are allowed for adaptations for stylistic purposes or formatting purposes provided such alterations do not alter the original meaning or intention of the Licensed Material and the new figure(s) are still accurate and representative of the Licensed Material. Any other changes including but not limited to, cropping, adapting, and/or omitting material that affect the meaning, intention or moral rights of the author(s) are strictly prohibited.

3. 2. You must not use any Licensed Material as part of any design or trademark.

3. 3. Licensed Material may be used in Open Access Publications (OAP), but any such reuse must include a clear acknowledgment of this permission visible at the same time as the figures/tables/illustration or abstract and which must indicate that the Licensed Material is not part of the governing OA license but has been reproduced with permission. This may be indicated according to any standard referencing system but must include at a minimum 'Book/Journal title, Author, Journal Name (if applicable), Volume (if applicable), Publisher, Year, reproduced with permission from SNCSC'.

## **4. STM Permission Guidelines**

4. 1. An alternative scope of license may apply to signatories of the STM Permissions Guidelines ("STM PG") as amended from time to time and made available at <https://www.stm-assoc.org/intellectual-property/permissions/permissions-guidelines/>.

4. 2. For content reuse requests that qualify for permission under the STM PG, and which may be updated from time to time, the STM PG supersede the terms and conditions contained in this License.

4. 3. If a License has been granted under the STM PG, but the STM PG no longer apply at the time of publication, further permission must be sought from the

Rightsholder. Contact [journalpermissions@springernature.com](mailto:journalpermissions@springernature.com) or [bookpermissions@springernature.com](mailto:bookpermissions@springernature.com) for these rights.

## 5. Duration of License

5. 1. Unless otherwise indicated on your License, a License is valid from the date of purchase ("License Date") until the end of the relevant period in the below table:

|                                           |                                                                                                                                                              |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reuse in a medical communications project | Reuse up to distribution or time period indicated in License                                                                                                 |
| Reuse in a dissertation/thesis            | Lifetime of thesis                                                                                                                                           |
| Reuse in a journal/magazine               | Lifetime of journal/magazine                                                                                                                                 |
| Reuse in a book/textbook                  | Lifetime of edition                                                                                                                                          |
| Reuse on a website                        | 1 year unless otherwise specified in the License                                                                                                             |
| Reuse in a presentation/slide kit/poster  | Lifetime of presentation/slide kit/poster. Note: publication whether electronic or in print of presentation/slide kit/poster may require further permission. |
| Reuse in conference proceedings           | Lifetime of conference proceedings                                                                                                                           |
| Reuse in an annual report                 | Lifetime of annual report                                                                                                                                    |
| Reuse in training/CME materials           | Reuse up to distribution or time period indicated in License                                                                                                 |
| Reuse in newsmedia                        | Lifetime of newsmedia                                                                                                                                        |
| Reuse in coursepack/classroom materials   | Reuse up to distribution and/or time period indicated in license                                                                                             |

## 6. Acknowledgement

6. 1. The Licensor's permission must be acknowledged next to the Licensed Material in print. In electronic form, this acknowledgement must be visible at the same time as the figures/tables/illustrations or abstract and must be hyperlinked to the journal/book's homepage.

6. 2. Acknowledgement may be provided according to any standard referencing system and at a minimum should include "Author, Article/Book Title, Journal name/Book imprint, volume, page number, year, Springer Nature".

## 7. Reuse in a dissertation or thesis

7. 1. Where 'reuse in a dissertation/thesis' has been selected, the following terms apply: Print rights of the Version of Record are provided for; electronic rights for use only on institutional repository as defined by the Sherpa guideline ([www.sherpa.ac.uk/romeo/](http://www.sherpa.ac.uk/romeo/)) and only up to what is required by the awarding institution.

7. 2. For theses published under an ISBN or ISSN, separate permission is required. Please contact [journalpermissions@springernature.com](mailto:journalpermissions@springernature.com) or [bookpermissions@springernature.com](mailto:bookpermissions@springernature.com) for these rights.

7. 3. Authors must properly cite the published manuscript in their thesis according to current citation standards and include the following acknowledgement: '*Reproduced with permission from Springer Nature*'.

## 8. License Fee

You must pay the fee set forth in the License Agreement (the "License Fees"). All amounts payable by you under this License are exclusive of any sales, use, withholding, value added or similar taxes, government fees or levies or other assessments. Collection and/or remittance of such taxes to the relevant tax authority shall be the responsibility of the party who has the legal obligation to do so.

## 9. Warranty

9. 1. The Licensor warrants that it has, to the best of its knowledge, the rights to license reuse of the Licensed Material. **You are solely responsible for ensuring that the material you wish to license is original to the Licensor and does not carry the copyright of another entity or third party (as credited in the published version).** If the credit line on any part of the Licensed Material indicates that it was reprinted or adapted with permission from another source, then you should seek additional permission from that source to reuse the material.

9. 2. EXCEPT FOR THE EXPRESS WARRANTY STATED HEREIN AND TO THE EXTENT PERMITTED BY APPLICABLE LAW, LICENSOR PROVIDES THE LICENSED MATERIAL "AS IS" AND MAKES NO OTHER REPRESENTATION OR WARRANTY. LICENSOR EXPRESSLY DISCLAIMS ANY LIABILITY FOR ANY CLAIM ARISING FROM OR OUT OF THE CONTENT, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY ERRORS, INACCURACIES, OMISSIONS, OR DEFECTS CONTAINED THEREIN, AND ANY IMPLIED OR EXPRESS WARRANTY AS TO MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. IN NO EVENT SHALL LICENSOR BE LIABLE TO YOU OR ANY OTHER PARTY OR ANY OTHER PERSON OR FOR ANY SPECIAL, CONSEQUENTIAL, INCIDENTAL, INDIRECT, PUNITIVE, OR EXEMPLARY DAMAGES, HOWEVER CAUSED, ARISING OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE DOWNLOADING, VIEWING OR USE OF THE LICENSED MATERIAL REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION, WHETHER FOR BREACH OF CONTRACT, BREACH OF WARRANTY, TORT, NEGLIGENCE, INFRINGEMENT OR OTHERWISE (INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, DAMAGES BASED ON LOSS OF PROFITS, DATA, FILES, USE, BUSINESS OPPORTUNITY OR CLAIMS OF THIRD PARTIES), AND WHETHER OR NOT THE PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. THIS LIMITATION APPLIES NOTWITHSTANDING ANY FAILURE OF ESSENTIAL PURPOSE OF ANY LIMITED REMEDY PROVIDED HEREIN.

## 10. Termination and Cancellation

10. 1. The License and all rights granted hereunder will continue until the end of the applicable period shown in Clause 5.1 above. Thereafter, this license will be terminated and all rights granted hereunder will cease.

10. 2. Licensor reserves the right to terminate the License in the event that payment is not received in full or if you breach the terms of this License.

## 11. General

11. 1. The License and the rights and obligations of the parties hereto shall be construed, interpreted and determined in accordance with the laws of the Federal Republic of Germany without reference to the stipulations of the CISG (United Nations Convention on Contracts for the International Sale of Goods) or to Germany's choice-of-law principle.

11. 2. The parties acknowledge and agree that any controversies and disputes arising out of this License shall be decided exclusively by the courts of or having jurisdiction for Heidelberg, Germany, as far as legally permissible.

11. 3. This License is solely for Licensor's and Licensee's benefit. It is not for the benefit of any other person or entity.

**Questions?** For questions on Copyright Clearance Center accounts or website issues please contact [springernaturesupport@copyright.com](mailto:springernaturesupport@copyright.com) or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777. For questions on Springer Nature licensing please visit <https://www.springernature.com/gp/partners/rights-permissions-third-party-distribution>

**Other Conditions:**

Version 1.4 - Dec 2022

**Questions?** [customercare@copyright.com](mailto:customercare@copyright.com).

---

---

# Density Functional Theory Study of Cu-Modified $B_{12}N_{12}$ Nanocage as a Chemical Sensor for Carbon Monoxide Gas

Adilson Luís Pereira Silva and Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior\*



Cite This: *Inorg. Chem.* 2023, 62, 1926–1934



Read Online

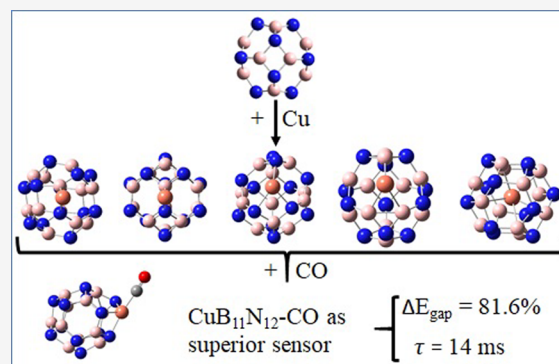
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** The development of efficient  $B_{12}N_{12}$ -based toxic gas sensors has received considerable attention from the scientific community. Thus, in this regard, quantum chemical calculations were performed using density functional theory (DFT) at the B97D/6-31G(d,p) level for all of the studied systems. Modification of copper on  $B_{12}N_{12}$  results in five optimized structures, named  $CuB_{11}N_{12}$  and  $B_{12}N_{11}Cu$  (doped structures),  $Cu@b_{66}$  and  $Cu@b_{64}$  (decorated structures), and  $Cu@B_{12}N_{12}$  (encapsulated structure). The results indicate that the CO gas weakly physisorbed on the  $B_{12}N_{12}$  nanocage. It was found that the gas adsorption performance of  $B_{12}N_{12}$  is improved due to the introduction of the Cu atom, but the interaction between CO and  $B_{12}N_{11}Cu$ ,  $Cu@B_{12}N_{12}$ ,  $Cu@b_{64}$ , and  $Cu@b_{66}$  nanocages is strong, limiting the applications as a sensor. Particularly, the  $CuB_{11}N_{12}$  system shows moderate adsorption ( $E_{ads} = -0.6$  eV) and a high electronic sensitivity ( $\Delta E_{gap} = 81.6\%$ ) toward CO gas, compared to other modified systems. Furthermore, based on the sensor performance analysis, it was found that  $CuB_{11}N_{12}$  presented low recovery time (14 ms) and high selectivity for CO detection, making it a promising fast response sensor. Finally, our results demonstrated the capability of  $CuB_{11}N_{12}$  as a superior sensor material for applications involving the selective detection of CO gas.



## 1. INTRODUCTION

The development of boron nitride materials, such as nanotube (BNNT), two-dimensional (h-BN), nanoclusters ( $B_6N_6$ ), and nanocage (BN)<sub>n</sub>, as toxic gas sensors has attracted intense interest from the scientific community over the past few years, because of their potential for fast detection, high sensitivity, and low recovery time.<sup>1–7</sup> However, some gaseous molecules cannot be adsorbed on the BN nanocages, because of weak interaction between the nanocages surface and the molecules such as hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S),<sup>8</sup> hydrogen (H<sub>2</sub>),<sup>9</sup> phosgene (COCl<sub>2</sub>),<sup>10</sup> carbon monoxide (CO), and nitric oxide (NO).<sup>11</sup> Limiting the applications of BN nanocages as sensors. The sensitivity and specificity of the BN can be enhanced with transition-metal atoms.<sup>8–11</sup>

Carbon monoxide, which is sometimes termed as a “silent killer”, is a colorless and odorless gas; it is known as one of the most toxic gases in the world, which disperses easily into confined spaces.<sup>12</sup> Its high toxicity to humans is explained as a function of the preferred capacity of CO to bind strongly to the iron of hemoglobin, which replaces oxygen (O<sub>2</sub>) in the bloodstream, causing dizziness, loss of consciousness, and, in more severe cases, death.<sup>13–16</sup>

In that regard, we understand that the study and development of sensors for the detection of CO could be viable and highly necessary in order to avoid potentially severe health problems in humans. A promising possibility for the detection of CO may be based on the use of nanocages.<sup>17–20</sup>

Jensen and Toftlund, using HF and MP2 levels, were the first to show that from the four possible structures for  $B_{12}N_{12}$ , the nanocage with six tetragonal and eight hexagonal rings is more stable.<sup>21</sup> Other theoretical studies have indicated that the boron nitride nanocage (BN)<sub>n</sub>, with  $n = 12$  (i.e.,  $B_{12}N_{12}$ ), was the most stable structure.<sup>22–24</sup> However, it was in 2004 that Oku et al.<sup>25</sup> synthesized and isolated  $B_{12}N_{12}$  nanocage via the arc-melting method, showing that the  $B_{12}N_{12}$  nanocage has six tetragonal rings and eight hexagonal rings, consistent with previous theoretical research.<sup>21–23</sup> Moreover, significant efforts have been made to synthesize fullerene-like boron nitride.<sup>26–30</sup> Zhu et al.<sup>26</sup> reported the fabrication of BN nanocages on a large scale by using a homemade B–N–O precursor. Recently, many theoretical studies have been conducted on the interaction of the surfaces of nanocages with CO,<sup>31–33</sup> and other molecules,<sup>34–36</sup> revealing their potential for application as sensors.

In the first publication of the  $B_{12}N_{12}$  with CO interaction, Beheshtian et al.,<sup>17</sup> using three different functionals, observed

**Special Issue:** Discrete Coordination Cages and Metal Clusters

**Received:** May 11, 2022

**Published:** September 27, 2022







RightsLink



Home



Help ▾



Live Chat



Sign in



Create Account

## Density Functional Theory Study of Cu-Modified B12N12 Nanocage as a Chemical Sensor for Carbon Monoxide Gas



**Author:** Adilson Luís Pereira Silva, Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior

**Publication:** Inorganic Chemistry

**Publisher:** American Chemical Society

**Date:** Feb 1, 2023

*Copyright © 2023, American Chemical Society*

### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)[CLOSE WINDOW](#)

© 2023 Copyright - All Rights Reserved | [Copyright Clearance Center, Inc.](#) | [Privacy statement](#) | [Data Security and Privacy](#)  
| [For California Residents](#) | [Terms and Conditions](#) Comments? We would like to hear from you. E-mail us at [customercare@copyright.com](mailto:customercare@copyright.com)

## RESEARCH



# MB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> (M = Fe–Zn) Nanocages for Cyanogen Chloride Detection: A DFT Study

Adilson Luís Pereira Silva<sup>1,2</sup> · Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior<sup>2</sup>

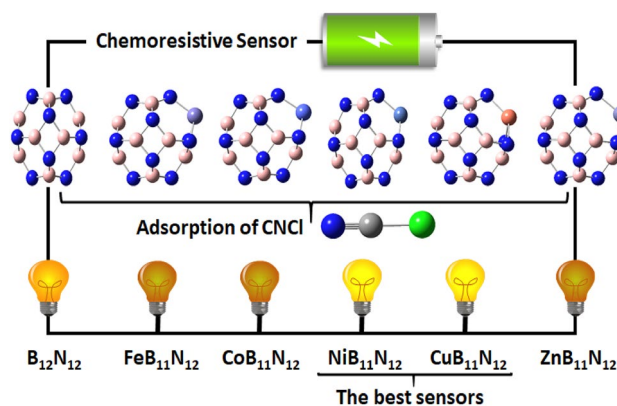
Received: 19 June 2023 / Accepted: 5 August 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2023

## Abstract

The development of sensors for hazardous gases based on metal-modified B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> nanocages has attracted the attention of researchers. In this theoretical study, the interactions of cyanogen chloride (CNCl) toxic gas with pristine and MB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> (M = Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) nanocages were evaluated using density functional theory (DFT) at the B97-3c/6-31G(d,p) level for all of the studied systems. The results indicated a decrease in the energy band gap ( $E_{\text{gap}}$ ) after doping and that this effect was more pronounced for the CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> nanocage. The CNCl molecule was observed to chemically adsorb on all MB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> nanocages, but a stronger interaction occurred on the FeB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, and CoB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> nanocages (with high recovery times), with a moderate interaction occurring on the B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>, NiB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub>, and ZnB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> surfaces (with adequate recovery times and  $\sigma$ -donation being more effective than  $\pi$ -back-bonding). However, the NiB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> and CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> nanocages showed the highest electronic sensitivity ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ) values (79.31% and 87.50%, respectively) for the adsorption of CNCl gas. Furthermore, based on performance analysis and comparison with previous results reported in the literature, it was found that NiB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> and CuB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> nanocages were superior sensor materials for application in the detection of CNCl toxic gas.

## Graphical Abstract



**Keywords** CNCl · MB<sub>11</sub>N<sub>12</sub> nanocage · DFT calculations · Sensor

## 1 Introduction

In recent years, many studies have explored the applications of nanostructures based in boron nitride materials as toxic gas sensors, owing to the potential use of these nanostructures for fast detection as well as their high sensitivity and selectivity [1–5]. In particular, B<sub>12</sub>N<sub>12</sub>-modified nanocages has received considerable attention from the scientific

✉ Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior  
jaldyr.varela@ufma.br

<sup>1</sup> Universidade Estadual Do Maranhão, São Luís,  
MA 65055-310, Brazil

<sup>2</sup> Universidade Federal Do Maranhão, São Luís,  
MA 65080-805, Brazil

## SPRINGER NATURE LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Oct 06, 2023

---

This Agreement between Universidade Federal do Maranhão -- Adilson Silva ("You") and Springer Nature ("Springer Nature") consists of your license details and the terms and conditions provided by Springer Nature and Copyright Clearance Center.

|                              |                                                                            |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| License Number               | 5643241049478                                                              |
| License date                 | Oct 06, 2023                                                               |
| Licensed Content Publisher   | Springer Nature                                                            |
| Licensed Content Publication | Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials             |
| Licensed Content Title       | MB11N12 (M = Fe–Zn) Nanocages for Cyanogen Chloride Detection: A DFT Study |
| Licensed Content Author      | Adilson Luís Pereira Silva et al                                           |
| Licensed Content Date        | Aug 19, 2023                                                               |
| Type of Use                  | Thesis/Dissertation                                                        |
| Requestor type               | academic/university or research institute                                  |
| Format                       | electronic                                                                 |
| Portion                      | full article/chapter                                                       |
| Will you be translating?     | no                                                                         |
| Circulation/distribution     | 1 - 29                                                                     |

Author of this Springer Nature  
content yes

Title Teoria do funcional da densidade aplicada ao estudo da  
interação entre nanocages de nitreto de boro (BN) puras e  
dopadas com cobre e os gases tóxicos CO, CNCl e COCl<sub>2</sub>

Institution name Universidade Federal do Maranhão

Expected presentation date Feb 2024

Universidade Federal do Maranhão  
Av. dos Portugueses, n. 1966, Bacanga

Requestor Location

São Luís, Maranhão 65080-805  
Brazil  
Attn: Universidade Federal do Maranhão

Total 0.00 USD

Terms and Conditions

### Springer Nature Customer Service Centre GmbH Terms and Conditions

The following terms and conditions ("Terms and Conditions") together with the terms specified in your [RightsLink] constitute the License ("License") between you as Licensee and Springer Nature Customer Service Centre GmbH as Licensor. By clicking 'accept' and completing the transaction for your use of the material ("Licensed Material"), you confirm your acceptance of and obligation to be bound by these Terms and Conditions.

#### 1. Grant and Scope of License

1. 1. The Licensor grants you a personal, non-exclusive, non-transferable, non-sublicensable, revocable, world-wide License to reproduce, distribute, communicate to the public, make available, broadcast, electronically transmit or create derivative works using the Licensed Material for the purpose(s) specified in your RightsLink Licence Details only. Licenses are granted for the specific use requested in the order and for no other use, subject to these Terms and Conditions. You acknowledge and agree that the rights granted to you under this License do not include the right to modify, edit, translate, include in collective works, or create derivative works of the Licensed Material in whole or in part unless expressly stated in your RightsLink Licence Details. You may use the Licensed Material only as permitted under this Agreement and will not reproduce, distribute, display, perform, or otherwise use or exploit any Licensed Material in any way, in whole or in part, except as expressly permitted by this License.

1. 2. You may only use the Licensed Content in the manner and to the extent permitted by these Terms and Conditions, by your RightsLink Licence Details and by any

applicable laws.

1. 3. A separate license may be required for any additional use of the Licensed Material, e.g. where a license has been purchased for print use only, separate permission must be obtained for electronic re-use. Similarly, a License is only valid in the language selected and does not apply for editions in other languages unless additional translation rights have been granted separately in the License.

1. 4. Any content within the Licensed Material that is owned by third parties is expressly excluded from the License.

1. 5. Rights for additional reuses such as custom editions, computer/mobile applications, film or TV reuses and/or any other derivative rights requests require additional permission and may be subject to an additional fee. Please apply to [journalpermissions@springernature.com](mailto:journalpermissions@springernature.com) or [bookpermissions@springernature.com](mailto:bookpermissions@springernature.com) for these rights.

## 2. Reservation of Rights

Licensor reserves all rights not expressly granted to you under this License. You acknowledge and agree that nothing in this License limits or restricts Licensor's rights in or use of the Licensed Material in any way. Neither this License, nor any act, omission, or statement by Licensor or you, conveys any ownership right to you in any Licensed Material, or to any element or portion thereof. As between Licensor and you, Licensor owns and retains all right, title, and interest in and to the Licensed Material subject to the license granted in Section 1.1. Your permission to use the Licensed Material is expressly conditioned on you not impairing Licensor's or the applicable copyright owner's rights in the Licensed Material in any way.

## 3. Restrictions on use

3. 1. Minor editing privileges are allowed for adaptations for stylistic purposes or formatting purposes provided such alterations do not alter the original meaning or intention of the Licensed Material and the new figure(s) are still accurate and representative of the Licensed Material. Any other changes including but not limited to, cropping, adapting, and/or omitting material that affect the meaning, intention or moral rights of the author(s) are strictly prohibited.

3. 2. You must not use any Licensed Material as part of any design or trademark.

3. 3. Licensed Material may be used in Open Access Publications (OAP), but any such reuse must include a clear acknowledgment of this permission visible at the same time as the figures/tables/illustration or abstract and which must indicate that the Licensed Material is not part of the governing OA license but has been reproduced with permission. This may be indicated according to any standard referencing system but must include at a minimum 'Book/Journal title, Author, Journal Name (if applicable), Volume (if applicable), Publisher, Year, reproduced with permission from SNCSC'.

## 4. STM Permission Guidelines

4. 1. An alternative scope of license may apply to signatories of the STM Permissions Guidelines ("STM PG") as amended from time to time and made available at <https://www.stm-assoc.org/intellectual-property/permissions/permissions-guidelines/>.

4. 2. For content reuse requests that qualify for permission under the STM PG, and which may be updated from time to time, the STM PG supersede the terms and conditions contained in this License.

4. 3. If a License has been granted under the STM PG, but the STM PG no longer apply at the time of publication, further permission must be sought from the Rightsholder. Contact [journalpermissions@springernature.com](mailto:journalpermissions@springernature.com) or [bookpermissions@springernature.com](mailto:bookpermissions@springernature.com) for these rights.

## 5. Duration of License

5. 1. Unless otherwise indicated on your License, a License is valid from the date of purchase ("License Date") until the end of the relevant period in the below table:

|                                           |                                                                                                                                                              |
|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Reuse in a medical communications project | Reuse up to distribution or time period indicated in License                                                                                                 |
| Reuse in a dissertation/thesis            | Lifetime of thesis                                                                                                                                           |
| Reuse in a journal/magazine               | Lifetime of journal/magazine                                                                                                                                 |
| Reuse in a book/textbook                  | Lifetime of edition                                                                                                                                          |
| Reuse on a website                        | 1 year unless otherwise specified in the License                                                                                                             |
| Reuse in a presentation/slide kit/poster  | Lifetime of presentation/slide kit/poster. Note: publication whether electronic or in print of presentation/slide kit/poster may require further permission. |
| Reuse in conference proceedings           | Lifetime of conference proceedings                                                                                                                           |
| Reuse in an annual report                 | Lifetime of annual report                                                                                                                                    |
| Reuse in training/CME materials           | Reuse up to distribution or time period indicated in License                                                                                                 |
| Reuse in newsmedia                        | Lifetime of newsmedia                                                                                                                                        |
| Reuse in coursepack/classroom materials   | Reuse up to distribution and/or time period indicated in license                                                                                             |

## 6. Acknowledgement

6. 1. The Licensor's permission must be acknowledged next to the Licensed Material in print. In electronic form, this acknowledgement must be visible at the same time as the figures/tables/illustrations or abstract and must be hyperlinked to the journal/book's homepage.

6. 2. Acknowledgement may be provided according to any standard referencing system and at a minimum should include "Author, Article/Book Title, Journal name/Book imprint, volume, page number, year, Springer Nature".

## 7. Reuse in a dissertation or thesis

7. 1. Where 'reuse in a dissertation/thesis' has been selected, the following terms apply: Print rights of the Version of Record are provided for; electronic rights for use only on institutional repository as defined by the Sherpa guideline ([www.sherpa.ac.uk/romeo/](http://www.sherpa.ac.uk/romeo/)) and only up to what is required by the awarding institution.

7. 2. For theses published under an ISBN or ISSN, separate permission is required. Please contact [journalpermissions@springernature.com](mailto:journalpermissions@springernature.com) or [bookpermissions@springernature.com](mailto:bookpermissions@springernature.com) for these rights.

7. 3. Authors must properly cite the published manuscript in their thesis according to current citation standards and include the following acknowledgement: *'Reproduced with permission from Springer Nature'*.

## 8. License Fee

You must pay the fee set forth in the License Agreement (the "License Fees"). All amounts payable by you under this License are exclusive of any sales, use, withholding, value added or similar taxes, government fees or levies or other assessments. Collection and/or remittance of such taxes to the relevant tax authority shall be the responsibility of the party who has the legal obligation to do so.

## 9. Warranty

9. 1. The Licensor warrants that it has, to the best of its knowledge, the rights to license reuse of the Licensed Material. **You are solely responsible for ensuring that the material you wish to license is original to the Licensor and does not carry the copyright of another entity or third party (as credited in the published version).** If the credit line on any part of the Licensed Material indicates that it was reprinted or adapted with permission from another source, then you should seek additional permission from that source to reuse the material.

9. 2. EXCEPT FOR THE EXPRESS WARRANTY STATED HEREIN AND TO THE EXTENT PERMITTED BY APPLICABLE LAW, LICENSOR PROVIDES THE LICENSED MATERIAL "AS IS" AND MAKES NO OTHER REPRESENTATION OR WARRANTY. LICENSOR EXPRESSLY DISCLAIMS ANY LIABILITY FOR ANY CLAIM ARISING FROM OR OUT OF THE CONTENT, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY ERRORS, INACCURACIES, OMISSIONS, OR DEFECTS CONTAINED THEREIN, AND ANY IMPLIED OR EXPRESS WARRANTY AS TO MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. IN NO EVENT SHALL LICENSOR BE LIABLE TO YOU OR ANY OTHER PARTY OR ANY OTHER PERSON OR FOR ANY SPECIAL, CONSEQUENTIAL, INCIDENTAL, INDIRECT, PUNITIVE, OR EXEMPLARY DAMAGES, HOWEVER CAUSED, ARISING OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE DOWNLOADING, VIEWING OR USE OF THE LICENSED MATERIAL REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION, WHETHER FOR BREACH OF CONTRACT, BREACH OF WARRANTY, TORT, NEGLIGENCE, INFRINGEMENT OR OTHERWISE (INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, DAMAGES BASED ON LOSS OF PROFITS, DATA, FILES, USE, BUSINESS OPPORTUNITY OR CLAIMS OF THIRD PARTIES), AND WHETHER OR NOT THE PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. THIS LIMITATION APPLIES NOTWITHSTANDING ANY FAILURE OF ESSENTIAL PURPOSE OF ANY LIMITED REMEDY PROVIDED HEREIN.

## 10. Termination and Cancellation

10. 1. The License and all rights granted hereunder will continue until the end of the applicable period shown in Clause 5.1 above. Thereafter, this license will be terminated and all rights granted hereunder will cease.

10. 2. Licensor reserves the right to terminate the License in the event that payment is not received in full or if you breach the terms of this License.

## 11. General

11. 1. The License and the rights and obligations of the parties hereto shall be construed, interpreted and determined in accordance with the laws of the Federal Republic of Germany without reference to the stipulations of the CISG (United

Nations Convention on Contracts for the International Sale of Goods) or to Germany's choice-of-law principle.

11. 2. The parties acknowledge and agree that any controversies and disputes arising out of this License shall be decided exclusively by the courts of or having jurisdiction for Heidelberg, Germany, as far as legally permissible.

11. 3. This License is solely for Licensor's and Licensee's benefit. It is not for the benefit of any other person or entity.

**Questions?** For questions on Copyright Clearance Center accounts or website issues please contact [springernaturesupport@copyright.com](mailto:springernaturesupport@copyright.com) or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777. For questions on Springer Nature licensing please visit <https://www.springernature.com/gp/partners/rights-permissions-third-party-distribution>

### **Other Conditions:**

Version 1.4 - Dec 2022

**Questions?** [customercare@copyright.com](mailto:customercare@copyright.com).

---

---