



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA - INFIS
MESTRADO ACADÊMICO EM FÍSICA

Victor Manoel Soares da Conceição

**Estudo das Modificações Eletrônicas e
Estruturais em Heteroestruturas
Grafeno-Bifenileno: Utilizando métodos de
primeiros princípios DFT.**

Uberlândia, Minas Gerais, Brasil

18 de setembro de 2024

Victor Manoel Soares da Conceição

**Estudo das Modificações Eletrônicas e Estruturais em
Heteroestruturas Grafeno-Bifenileno: Utilizando métodos
de primeiros princípios DFT.**

Dissertação de Mestrado apresentada a Pós-Graduação em Física de Materiais da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física de Materiais.

Universidade Federal de Uberlândia – UFU
Instituto de Física – INFIS

Orientador: Prof. Dr. Roberto Hiroki Miwa

Uberlândia, Minas Gerais, Brasil
18 de setembro de 2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

C744e
2024 Conceição, Victor Manoel Soares da, 2000-
 Estudo das modificações eletrônicas e estruturais em
 heteroestruturas grafeno-bifenileno [recurso eletrônico] : utilizando
 métodos de primeiros princípios DFT / Victor Manoel Soares da
 Conceição. - 2024.

 Orientador: Roberto Hiroki Miwa.
 Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
 Programa de Pós-graduação em Física.
 Modo de acesso: Internet.
 Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.5144>
 Inclui bibliografia.
 Inclui ilustrações.

 1. Física. I. Miwa, Roberto Hiroki, 1964-, (Orient.). II. Universidade
 Federal de Uberlândia. Programa de Pós-graduação em Física. III.
 Título.

CDU: 53

 André Carlos Francisco
 Bibliotecário Documentalista - CRB-6/3408



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado				
Data:	Vinte e nove de fevereiro de 2024	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	16:40
Matrícula do Discente:	12212FIS004				
Nome do Discente:	Victor Manoel Soares da Conceição				
Título do Trabalho:	<i>Estudo das Modificações Eletrônicas e Estruturais em Heteroestruturas Grafeno-Bifenileno: Utilizando métodos de primeiros princípios DFT</i>				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Estrutura eletrônica e simulações computacionais				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Simulação Computacional Aplicada à Sistemas 1D e 2D: Estabilidade estrutural, Transporte eletrônico, Fases Topológicas e a interação com superfícies sólidas (FAPEMIG)				

Reuniu-se por meio de videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia - UFU, assim composta: Professores Doutores: Daiane Damasceno Borges - INFIS/UFU, Igor Saulo Santos de Oliveira - UFLA e Roberto Hiroki Miwa - INFIS/UFU, orientador do discente.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Roberto Hiroki Miwa, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Igor Saulo Santos de Oliveira, Usuário Externo**, em 01/03/2024, às 08:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daiane Damasceno Borges, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/03/2024, às 08:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Hiroki Miwa, Presidente**, em 01/03/2024, às 14:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5228512** e o código CRC **AF038128**.

Referência: Processo nº 23117.016052/2024-71

SEI nº 5228512

Agradecimentos

Primeiramente, expresso minha gratidão ao Senhor Deus, o Criador, pela Sua benevolência, compaixão e cuidado para comigo durante este período de estudo e pesquisa.

Gostaria de estender meus agradecimentos ao meu orientador, Roberto Hiroki Miwa, pela sua paciência e orientação diligente ao longo deste processo de mestrado. Sua orientação foi fundamental, especialmente considerando minha falta de experiência prévia em pesquisa.

Agradeço à minha esposa, Hellen Cristina Sousa de Assis, pelo seu apoio e cuidado durante as longas horas de estudo e dedicação ao trabalho acadêmico.

Também expresso minha gratidão à minha família, em especial à minha mãe, Marciane Soares da Conceição, e ao meu irmão, Marcos Vinicius Soares da Conceição, pelo constante apoio, motivação e assistência financeira durante minha formação acadêmica. Também quero agradecer ao meu melhor amigo Vinicius Franklin Pereira Rodrigues.

Agradeço aos meus colegas do programa de pós-graduação, em especial a Bruno Souza Zanatta, Bryan Douglas Nunes Assunção, Ellen Martins Fernandes, Henri Mendonça, Márcio Guimarães Souza e Gabriel da Silva Souza, pelo compartilhamento de experiências e colaboração mútua.

Também sou grato aos colegas da sala 1x12, em particular a Emmanuel Victor Caires Lopes, Gustavo Henrique Silvestre e Dominike Pacine de Andrade Deus, pela colaboração e apoio ao longo desta jornada acadêmica.

Por último, mas não menos importante, agradeço aos órgãos de fomento CAPES, Fapemig e CENAPAD-SP pelo suporte financeiro e infraestrutura disponibilizados para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

RESUMO

Esta dissertação apresenta uma investigação teórica das propriedades eletrônicas e estruturais de heteroestruturas grafeno-bifenileno, explorando modificações em vários aspectos, incluindo hidrogenação, deformação mecânica e empilhamento com folhas de grafeno. Utilizando métodos de primeiros princípios baseados em teoria do funcional da densidade (DFT), examinamos a interação entre o grafeno e o bifenileno, revelando transferência de carga e modificações nas estruturas de bandas antes e após a hidrogenação. Ao aplicar deformações mecânicas, identificamos padrões notáveis nas bandas proibidas (Gap), indicando um controle ajustável sobre as propriedades eletrônicas. O empilhamento com folhas de grafeno foi investigado. A análise revelou uma realocação de carga nas estruturas, exceto para um caso específico que apresentou uma transferência líquida entre os componentes. Além disso, ao aplicar campos elétricos externos, demonstramos controle sobre a transferência de carga, promovendo a criação de regiões na folha de grafeno suscetíveis a doar ou receber carga, oferecendo potenciais aplicações em dispositivos eletrônicos. Esses resultados fornecem uma compreensão aprofundada das modificações em heteroestruturas grafeno-bifenileno, destacando a versatilidade desses materiais e a capacidade de ajustar propriedades eletrônicas por meio de estratégias diversas.

Palavras-chaves: Grafeno-Bifenileno; DFT; Heteroestrutura; Matérias 2D; Simulação Computacional.

Abstract

This dissertation presents a theoretical investigation of the electronic and structural properties of graphene-biphenylene heterostructures, exploring modifications in various aspects, including hydrogenation, mechanical deformation and stacking with graphene sheets. Using first-principles methods based on Density Functional Theory (DFT), we examine the interaction between graphene and biphenylene, revealing charge transfer and modifications in band structures before and after hydrogenation. By applying mechanical deformations, we identified notable patterns in the bandgaps, indicating tunable control over electronic properties. Stacking with graphene sheets was investigated, highlighting stacking. The analysis revealed a reallocation of load in the structures, except for one specific case that showed a net transfer between the components. Furthermore, by applying external electric fields, we demonstrate control over charge transfer, promoting the creation of regions in the graphene sheet susceptible to donating or receiving charge, offering potential applications in electronic devices. These results provide an in-depth understanding of modifications in graphene-biphenylene heterostructures, highlighting the versatility of these materials and the ability to tune electronic properties through diverse strategies.

Keywords: Graphene-Biphenylene; DFT; Heterostructure; 2D materials; Computational Simulation.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Esquema dos pontos de mais alta simetria da primeira zona de Brilluan de uma célula unitária ortorrômbica, imagem obtida de [1]	27
Figura 2 – Em (a) temos o Bifenileno, onde as linhas pontilhadas são os célula unitária, agora em (b) temos a estrutura do grafeno e sua célula unitária está em linhas contínuas. As estruturas estão sendo vistas de $C(\hat{z})$. Em (c) e (d) é a estrutura de bandas do bifenileno e do grafeno respectivamente. Também temos em (a) e (b) a função de localização de elétrons (ELF - <i>electron localization function</i>), para suas estruturas dadas.	28
Figura 3 – Diagrama de energia de um semiconductor. Com o fundo da banda de condução (CBM/LUMO) e topo da banda de valência (VBM/HOMO), nível de vácuo (E_{VAC}), função trabalho (WF), gap de energia (E_G), energia de ionização (IE), afinidade eletrônica (EA) e energia de fermi (E_F) são definidos. Imagem obtida de [2].	29
Figura 4 – Estruturas vista de $C(\hat{z})$, sendo (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) as heteroestruturas BPN-GR ₁ , BPN-GR ₂ , BPN-GR ₃ , BPN-GR ₄ , BPN-GR ₅ , BPN-GR ₆ , BPN-GR ₇ e BPN-GR ₈ respectivamente.	31
Figura 5 – Estruturas de bandas, sendo (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) referente as heteroestruturas BPN-GR ₁ , BPN-GR ₂ , BPN-GR ₃ , BPN-GR ₄ , BPN-GR ₅ , BPN-GR ₆ , BPN-GR ₇ e BPN-GR ₈ respectivamente. Sendo em vermelho os estados eletrônicos do BPN e em azul os estados do GR.	32
Figura 6 – Absorção de um átomo de hidrogênio na heteroestruturas BPN-GR ₅	35
Figura 7 – Em (a) estrutura BPN _{H₄} -GR ₂ antes da relaxação vista de \hat{z} , e em (b) vista de \hat{x}	36
Figura 8 – Em (a) estrutura BPN _{H₄} -GR ₂ de vista \hat{z} , e em (b) vista de \hat{x}	36
Figura 9 – Esquema da hibridização em ligações de carbono	37
Figura 10 – Em (a), apresentamos a estrutura BPN _{H₄} -GR ₃ visualizada na direção \hat{x} , onde h representa a altura da curvatura natural do material. Em (b), plotamos a altura h (Å) em função da quantidade de grafeno combinada com o bifenileno hidrogenado, representada por N	38
Figura 11 – Estruturas de bandas, sendo (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) referente as heteroestruturas BPN _{H₄} -GR ₁ , BPN _{H₄} -GR ₂ , BPN _{H₄} -GR ₃ , BPN _{H₄} -GR ₄ , BPN _{H₄} -GR ₅ , BPN _{H₄} -GR ₆ , BPN _{H₄} -GR ₇ e BPN _{H₄} -GR ₈ respectivamente. E em vermelho são os estados do BPN projetados nas bandas, em azul os estados do GR.	40
Figura 12 – Ilustração da rede real e rede recíproca. Onde M e Γ são pontos de alta simetria.	42

Figura 13 – Energia em função do parâmetro de rede B, sendo (a), (b), (c), (d), referente as heteroestruturas BPN _{H4} -GR ₁ , BPN _{H4} -GR ₂ , BPN _{H4} -GR ₃ e BPN _{H4} -GR ₄ respectivamente.	44
Figura 14 – Comportamento da força em função do parâmetro de rede, sendo (a) e (b) referente as heteroestruturas BPN _{H4} -GR ₁ e BPN _{H4} -GR ₃ respectivamente.	46
Figura 15 – Uma representação ilustrativa de uma conformação típica de estrutura Janus.	48
Figura 16 – Em (a), é apresentado o comportamento do potencial eletrostático em relação à direção \hat{z} . Uma aproximação é destacada, evidenciando a diferença de potencial $\Delta\phi$. Em (b), uma tabela exhibe as diferenças de potencial para todas as estruturas em seu estado fundamental.	48
Figura 17 – Comportamento do campo elétrico intrínseco, sendo (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) referente as heteroestruturas BPN _{H4} -GR ₂ , BPN _{H4} -GR ₃ , BPN _{H4} -GR ₄ , BPN _{H4} -GR ₅ , BPN _{H4} -GR ₆ , BPN _{H4} -GR ₇ , BPN _{H4} -GR ₈ e BPN _{H4} -GR ₉ respectivamente	50
Figura 19 – Utilizando uma isosurface de $9 \times 10^{-5} \frac{e^-}{\text{\AA}^3}$ temos em (a), (b) e (c) a estrutura (BPN _{H4} -GR ₁)/GR ₃ vista de \hat{z} , $-\hat{z}$ e \hat{x}	51
Figura 18 – Em (a) e (b), temos a estrutura (BPN _{H4} -GR ₁)/GR ₃ , com a heteroestrutura BPN _{H4} -GR ₁ sob compressão de 9,46% do seu parâmetro de rede B em relação ao estado fundamental. Em (c), (d) e (e), encontramos a estrutura (BPN _{H4} -GR ₃)/GR ₅ , onde a heteroestrutura BPN _{H4} -GR ₃ está estirada em menos de 1% de seu parâmetro de rede B mais estável em (c) e (e), enquanto em (d) a heteroestrutura sofre uma compressão de 20% de seu parâmetro de rede B do estado fundamental. Finalmente, em (f), (g) e (h), observamos a estrutura (BPN _{H4} -GR ₅)/GR ₅ , com a heteroestrutura BPN _{H4} -GR ₅ sob pressão de 25% de seu parâmetro de rede B mais estável em (f) e (g), e em (h) a heteroestrutura experimenta um estiramento de 5% de seu parâmetro de rede B em relação ao estado fundamental.	52
Figura 20 – Diferença de carga na estrutura (BPN _{H4} -GR ₁)/GR ₃ após a aplicação de um campo elétrico externo é ilustrada de (a) a (i). Utilizamos isosuperfícies de $1,5 \times 10^{-4} \frac{e^-}{\text{\AA}^3}$ para visualização das alterações de carga de (a) a (d) e de $3,5 \times 10^{-4} \frac{e^-}{\text{\AA}^3}$ em (f) a (i). O campo elétrico externo aplicado foi de $-0,25 \text{ eV/\AA}$ em (a) e (b), e de $0,25 \text{ eV/\AA}$ em (c) e (d). Em relação à (f) e (g), utilizamos um campo de $-0,50 \text{ eV/\AA}$, enquanto em (h) e (i) empregamos um campo de $0,50 \text{ eV/\AA}$	53

Figura 21 – Transferência de carga (CT) em função do campo elétrico externo aplicado as estruturas $(\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_1)/\text{GR}_3$, $(\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_3)/\text{GR}_4$, $(\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_3)/\text{GR}_5$ e $(\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_5)/\text{GR}_7$. Vale ressaltar que a análise está sendo feita para a estrutura 1/GR, ou seja, o quanto o 1/GR_n ganhou ou perdeu de carga ao aplicar campo elétrico externo no empilhamento. . 54

Sumário

Lista de ilustrações	8
1 INTRODUÇÃO.	12
2 METODOLOGIA	14
2.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	14
2.1.1 Equação de Schrödinger	14
2.1.2 Aproximação de Thomas-Fermi-Dirac	15
2.1.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn	16
2.1.4 As Equações de Kohn-Sham	18
2.1.5 Aproximações e Funcionais	20
2.1.6 Sistemas periódicos, ondas planas e energia de corte	24
2.2 Código Computacional e Programas	25
2.2.1 VASP	25
2.2.2 Vaspkit	26
2.2.3 Xmgrace	26
3 RESULTADOS	27
3.1 Bifenileno e Grafeno	27
3.2 Heteroestruturas	30
3.3 Hidrogenação	34
3.4 Força Mecânica e suas Implicações Eletrônicas: Compressão, Estiramento e o Gap.	43
3.5 Modulação Janus: Impacto do Estiramento e Compressão na Diferença de Potencial e Campo Elétrico Intrínseco	47
3.6 Heteroestruturas Sobre o Grafeno	50
4 CONCLUSÕES	55
REFERÊNCIAS	57

1 Introdução.

A nanotecnologia e a pesquisa em materiais bidimensionais têm delineado um cenário promissor para inovações tecnológicas em diversas áreas, desde eletrônica até novos dispositivos energéticos [3, 4]. Nesse contexto, a busca por materiais com propriedades eletrônicas sintonizáveis tem sido uma prioridade, impulsionando a exploração de heteroestruturas como uma estratégia-chave [5]. A combinação de diferentes materiais bidimensionais pode proporcionar uma gama de propriedades sinérgicas que vão além das características individuais de cada componente [6].

O grafeno, uma forma bidimensional de carbono com uma estrutura hexagonal de átomos, tem atraído extensa atenção devido às suas notáveis propriedades eletrônicas e mecânicas. Com uma alta condutividade elétrica e térmica, o grafeno destaca-se como um material promissor para aplicações em dispositivos eletrônicos avançados e sistemas de armazenamento de energia [7, 4]. A sua resistência mecânica excepcional, combinada com uma extrema leveza, torna-o um componente valioso em materiais compósitos de alta resistência. Além disso, o grafeno exibe propriedades ópticas intrigantes, incluindo uma absorção de luz significativamente baixa e uma transparência excepcional [8]. Estas características fazem do grafeno um candidato versátil para inúmeras aplicações, desde dispositivos eletrônicos ultrafinos até materiais avançados para sensores e catalisadores [9]. As propriedades extraordinárias do grafeno são frequentemente exploradas em combinação com outros materiais bidimensionais, visando combinações que ampliam ainda mais o seu potencial em diversas áreas da nanotecnologia e ciência dos materiais [10]. No entanto, explorar todo o potencial do grafeno exige não apenas compreender suas propriedades intrínsecas, mas também buscar maneiras de ajustar essas propriedades para atender às demandas específicas de diferentes aplicações.

O bifenileno é uma molécula peculiar formada pela conexão de duas unidades de benzeno. É um exemplo de hidrocarboneto aromático policíclico, formado pela união de duas unidades de benzeno por meio de uma ligação simples entre carbonos adjacentes [11]. Sua fórmula molecular é $C_{12}H_{10}$. Sua estrutura intrínseca revela a presença de cadeias de carbono com diferentes números de anéis [12]. Em particular, encontramos cadeias de 8, 6 e 4 átomos de carbono, representando respectivamente anéis octagonais, hexagonais e quadrados. Essa diversidade estrutural confere ao bifenileno propriedades únicas, influenciando suas características eletrônicas e mecânicas.

No ano de 2021, uma equipe de cientistas da Universidade de Xangai, na China, conduziu uma pesquisa cujos resultados foram publicados na revista *Nature Communications*, abordando a síntese experimental do bifenileno, um novo alótropo de carbono isento de hidrogênio. O método empregado pelos pesquisadores, denominado "reação de desprendimento de hidrogênio", envolve a exposição do carbono a um gás reativo, como

cloro ou flúor, para a remoção dos átomos de hidrogênio do carbono. Este procedimento resultou na obtenção de bifenileno na forma de um sólido negro e cristalino [13].

A formação de heteroestruturas, onde o grafeno é combinado com outros materiais bidimensionais, oferece uma plataforma versátil para modificar e otimizar as propriedades eletrônicas [14]. Nesse contexto, o bifenileno não benzenóide, surge como um candidato intrigante devido à sua estrutura conjugada e propriedades eletrônicas únicas [15, 16]. A interação entre o grafeno e o bifenileno em heteroestruturas apresenta oportunidades para ajustar a condutividade, abertura de gap e outras propriedades fundamentais, abrindo portas para a criação de dispositivos eletrônicos mais eficientes.

A hidrogenação do grafeno é outra estratégia para modular suas propriedades eletrônicas [17, 18]. A adição de hidrogênio à estrutura do grafeno pode induzir uma transição na fase eletrônica, transformando-o de um condutor para um semicondutor. Compreender os efeitos dessa modificação é essencial para explorar a versatilidade do grafeno em diferentes aplicações.

Além disso, a deformação mecânica é uma ferramenta poderosa para ajustar as propriedades eletrônicas dos materiais bidimensionais [19, 20]. Ao aplicar forças mecânicas, é possível modificar as bandas eletrônicas e, conseqüentemente, as características de transporte de carga. Investigar como a deformação mecânica afeta as heteroestruturas grafeno-bifenileno é crucial para entender como essas estruturas podem ser otimizadas para aplicações específicas.

O empilhamento de heteroestruturas com folhas de grafeno adiciona mais uma dimensão à exploração desses materiais [21, 22]. A análise do empilhamento e suas variações pode revelar informações cruciais sobre as propriedades eletrônicas resultantes, bem como sobre a transferência de carga entre os componentes.

Considerando a complexidade dessas interações, a abordagem teórica de primeiros princípios utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) torna-se fundamental. A DFT permite uma descrição detalhada das propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais, considerando as interações fundamentais entre elétrons e átomos. Possibilitando uma análise abrangente das modificações introduzidas nas heteroestruturas grafeno-bifenileno.

Este trabalho visa fornecer uma investigação das propriedades eletrônicas e estruturais de heteroestruturas grafeno-bifenileno, considerando diferentes aspectos, como hidrogenação, deformação mecânica e empilhamento. Além disso, exploraremos o impacto dessas modificações nas bandas eletrônicas, nas propriedades de transferência de carga e nas possibilidades de aplicação dessas heteroestruturas em dispositivos eletrônicos.

2 Metodologia

Neste capítulo, vamos mergulhar nos métodos teóricos que exploramos, seguindo o raciocínio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*).

Na área da física da matéria condensada e engenharia de materiais, enfrentamos um desafio: compreender e dominar as várias propriedades dos materiais. Para alcançar essa compreensão, precisamos nos apoiar na equação de Schrödinger. Ao dominar as características dos materiais, abrimos caminho para criar dispositivos cada vez mais eficientes e acessíveis. É aqui que entra em cena a teoria funcional da densidade, uma das abordagens mais populares e bem-sucedidas na mecânica quântica, e que tem sucesso em obter as propriedades dos materiais [23, 24].

2.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Atualmente existem duas aproximações utilizadas para cálculos de primeiros princípios: aproximações para função de onda (aproximação de Hartree-Fock) e para densidade eletrônica como variável fundamental (aproximação DFT). Esta teoria é popular devido à sua simplicidade, computacionalmente falando, e quando comparado com métodos Hartree-Fock, produz resultados semelhantes ou mais precisos [25].

A DFT tem suas origens em dois principais trabalhos, em 1927 por Llewellyn Thomas [26] e independentemente em 1928 por Enrico Fermi [27], criando assim a formulação conhecida como aproximação Thomas-Fermi (TF). No qual foi proposto que o estado fundamental de um sistema de n elétrons (equação de Schrödinger) retratada pela função de onda ψ com $3n$ variáveis, sem a contribuição do grau de liberdade do spin, pode ser encontrada utilizando a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

Apesar de sua origem nos trabalhos de Thomas-Fermi, a Teoria do Funcional da Densidade alcançou consolidação por meio dos teoremas de Hohenberg e Kohn (HK), bem como das equações de Kohn-Sham. Essa teoria adquiriu grande magnitude e notoriedade, a ponto de Walter Kohn ser laureado com o Prêmio Nobel de Química em 1998. [28].

2.1.1 Equação de Schrödinger

Quando se trata de sistemas em escala atômica, o arcabouço inicial para tratar tais sistemas é a equação de Schrödinger, e a depender do sistema se tem uma boa descrição, como por exemplo as propriedades do átomo de hidrogênio [29].

A equação de Schrödinger independente do tempo é escrita da seguinte forma:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Em que E é os autovalores da energia e $\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ os auto-estados com dependências nas coordenadas dos elétrons e dos núcleos, sendo que o operador hamiltoniano \hat{H} pode descrito da seguinte maneira para sistemas multieletrônicos:

$$\hat{H} = - \sum_{\mu=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{|R_{\mu} - R_{\nu}|} - e^2 \sum_{\mu=1}^M \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\mu}}{|R_{\mu} - r_i|} - \sum_{\mu=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee}. \quad (2.2)$$

Os operadores \hat{T}_N e \hat{V}_{NN} , representam respectivamente, a energia cinética dos núcleos e a energia potencial coulombiana de repulsão dos núcleos, e a energia de atração elétron-núcleo é retratado pelo operador \hat{V}_{eN} , já o operador \hat{T}_e descreve a energia cinética dos elétrons, e por fim \hat{V}_{ee} é o operador de energia repulsiva elétron-elétron.

Resolver a equação 2.1 sem utilizar-se de aproximações é muito trabalhoso, visto que é uma equação de muitos corpos com $3(M+n)$ graus de liberdade acoplados.

Uma das primeiras aproximações frequentemente utilizadas é conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) [30]. Considerando a significativa diferença de massa entre os núcleos e os elétrons, os físicos Max Born e Robert Oppenheimer propuseram que a massa dos núcleos seja considerada infinitamente maior, resultando na fixação dos núcleos sem movimento aparente. Adicionalmente, os núcleos percebem um potencial efetivo gerado pelos elétrons, usualmente denominado como potencial externo $\hat{V}_{eN} = v_{ext}$. Assim, com a ABO, o sistema passa de uma equação com $3(M+n)$ graus de liberdade acoplados para $3n$. Em resumo, a equação 2.2 sob a ABO assume a seguinte forma:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n V_{eN}(\mathbf{r}_i) - \sum_{\mu=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} = \hat{V}_{eN} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee}. \quad (2.3)$$

Contudo, ainda se tem uma dificuldade grande para resolver a equação de Schrödinger, mesmo com a ABO, e para resolver esse empasse é útil utilizar-se da Teoria do funcional da densidade. O próximo passo é descrever essa teoria, começando com a aproximação de Thomas-Fermi-Dirac, que é uma das bases do DFT.

2.1.2 Aproximação de Thomas-Fermi-Dirac

Os primórdios do DFT estão nos trabalho de L.Thomas [26] e E. Fermi [27], vale ressaltar que foram trabalhos independentes. A ideia central dos dois foi ter a densidade eletrônica total como a variável fundamental. Inicialmente foi idealizado obter as contribuições cinéticas, de troca e de correlação como obtidas para um gás de elétrons homogêneos, para o qual se conhece bem as aproximações. E com densidade igual à densidade local em qualquer ponto.

Apesar da genialidade dessas aproximações, ocorreu que um detalhe foi negligenciado e deu-se que Dirac [31] corrigiu em 1930. A correção aconteceu nos termos de troca e

correlação entre os elétrons. Com isso a energia em função da densidade eletrônica é dada por:

$$E_{TFD}[\rho] = C_k \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.4)$$

no qual o primeiro termo é a aproximação local para a energia cinética, sendo $C_k = 2,871$ hartree, e o terceiro termo representa a energia eletrostática clássica de Hartree, já o ultimo termo é a troca local com $C_x = 0,739$ hartree.

Quando se trata da $E_{TDF}[\rho]$ 2.4 percebamos que a única dependência é com a densidade de eletrônica, por isso dizemos que é um função da densidade. E com princípios variacionais podemos encontrar $\rho(\mathbf{r})$ que minimize a equação 2.4, Dessa forma, é possível adquirir a energia do estado fundamental. Isso ocorre quando a densidade que resulta na minimização de $E_{TDF}[\rho]$ está sujeita à restrição de que a carga total integrada seja equivalente ao número de elétrons:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N \quad (2.5)$$

A pesar da descrição de Thomas-fermi, ainda é necessário de mais duas bases para descrever toda a fundamentação do DFT.

2.1.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Em 1964 Hohenberg e Kohn [32] formularam dois teoremas fundamentais para o DFT, e que são utilizados até os dias de hoje. Considerando um sistema de N elétrons, o primeiro teorema trata do potencial externo e o segundo a energia do estado fundamental.

Teorema 1: *O potencial externo v_{ext} a menos de uma constante aditiva, é determinando biunivocamente pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.*

Prova: Primeiro vamos supor que o contrario é verdade, o potencial externo não é biunivocamente definido pela densidade. Para essa caso, teremos dois potencias v_{ext} e v'_{ext} no qual a densidade do estado fundamental ρ é o mesmo para os dois potenciais. Teremos duas funções de onda (Ψ e Ψ'), com dois Hamiltoniano e duas energias do estado fundamental, sendo a energia relacionado ao primeiro potencial externo $E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ e o Hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee}$. E para Ψ' , que está relacionado ao segundo potencial externo, temos a energia do estado fundamental $E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$, e o Hamiltoniano pode ser expressado como $\hat{H}' = \hat{T}' + \hat{V}'_{ext} + \hat{V}'_{ee}$. Utilizando o principio variacional de Rayleigh-Ritz's, temos:

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r})[v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Vamos repetir o procedimento para $\langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle$, teremos:

$$\begin{aligned} E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Ao somar as desigualdades, conseguimos reparar que $(E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0)$ e isso é considerado um absurdo. Ou seja, não pode existir dois potenciais diferentes $v_{ext} \neq v'_{ext}$ que corresponde a mesma densidade eletrônica para o estado fundamental.

Corolário: Dado que v_{ext} é exclusivamente determinado por $\rho(\mathbf{r})$, assim a densidade eletrônica também determina a função de onda do estado fundamental Ψ , a qual é obtida resolvendo a equação de Schrödinger para muitos corpos.

Teorema 2: A energia do estado fundamental $E_0(\rho)$ é mínima para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ exata, isso quer dizer que:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.8)$$

Prova: Vamos supor uma densidade $\rho(\mathbf{r})$, que é a densidade de um estado ψ , e ρ_0 é a densidade oriunda do hamiltoniano. Com isso

$$\begin{aligned} \rho \neq \rho_0 &\Rightarrow \Psi \neq \Psi_0, \text{ ou seja, } E > E_0 \\ \rho = \rho_0 &\Rightarrow \Psi = \Psi_0, \text{ ou seja, } E = E_0 \end{aligned}$$

Em resumo, o segundo teorema nós diz que $E[\rho]$ é um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, e que seu valor mínimo é obtido por meio da densidade eletrônica do estado fundamental.

Vamos considerar a equação (2.8) da seguinte forma:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.9)$$

ou então

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.10)$$

E o termo $F[\rho]$ é um *funcional universal* válido para qualquer sistema coulombiano e o termo $\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle$ dependerá do sistema.

Considerando a densidade eletrônica do estado fundamental ρ_0 teremos:

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle \quad (2.11)$$

sendo Ψ_0 é a função de onda do estado fundamental. E como ρ_0 determina Ψ_0 e ρ determina Ψ , podemos dizer que tanto ρ_0 quanto todos os ρ são determinados por algum potencial externo, com isso, são v_{ext} -representáveis, portanto podemos utilizar o teorema variacional, e assim obter:

$$E[\Psi_0] < E[\Psi], \quad (2.12)$$

$$F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle, \quad (2.13)$$

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (2.14)$$

Provando assim o segundo teorema, que a energia do estado fundamental é mínima para uma densidade eletrônica exata.

2.1.4 As Equações de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham (KS) tiveram a ideia de mapear o sistema de elétrons interagentes em um sistema não interagente, nomeado sistema auxiliar ou de referencia, no qual a densidade do estado fundamental é a mesma para sistema de muitos corpos [33].

O sistema auxiliar possui um Hamiltoniano descrito por dois operadores, o de energia cinética e o potencial efetivo V_{KS} . Com as ideias de KS, reduzimos o problema de $3N$ variáveis para um de N equações de uma partícula.

Podemos escrever os autovalores da energia cinética dos elétrons como:

$$\langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle = T = T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] \quad (2.15)$$

sendo $T_s[\rho]$ a energia cinética dos elétrons no sistema não interagentes e $T_c[\rho]$ representa a parte da energia cinética devido à correção eletrônica. Para o potencial V_{ee} temos:

$$V_{ee} = V_{ee}[\rho] = V_{eeH} + V_{eex}[\rho] + V_{eec}[\rho] \quad (2.16)$$

no qual V_{eeH} é conhecido como *energia de Hartree*, que é a energia potencial de interação elétron-elétron, descrita pela equação:

$$V_{eeH} = \frac{e^2}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.17)$$

O termo $V_{eex}[\rho]$ é o potencial de troca e é conhecido na literatura como termo de *exchange*, e pode ser retratado pela equação:

$$V_{eex} = -\frac{e^2}{2} \sum_{kj} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\phi_j^*(\mathbf{r})\phi_k^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r}')\phi_k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.18)$$

em que $\phi(\mathbf{r})$ refere-se aos autoestados de uma partícula. E ainda na equação 2.16 o autovalor $V_{eec}[\rho]$ é o potencial de correlação (ainda desconhecido). Com isso, podemos reescrever a energia total da seguinte forma:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] + V_{eeH} + V_{eex}[\rho] + V_{eec}[\rho] + V_{eN}[\rho] \quad (2.19)$$

Sendo que V_{eN} pode ser obtido da seguinte forma $\int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}$. Para simplificar a energia total, podemos agrupar as energias de troca e correlação, formando um novo termo, denominado E_{XC} , fazendo assim:

$$E_{XC}[\rho] = T_c[\rho] + V_{eex}[\rho] + V_{eec}[\rho] \quad (2.20)$$

Agora, temos a energia total da seguinte forma:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{eeH} + V_{eN} + E_{XC} \quad (2.21)$$

A energia cinética do sistema de elétrons não interagentes $T_s[\rho]$ possui uma forma conhecida [24], que é dada por:

$$T_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

Caso conhecêssemos o funcional de troca e correlação E_{XC} poderíamos obter a energia total do estado fundamental. E para resolver esse problema, podemos nos apoiar nos teoremas de (HK), ou seja, precisamos minimizar a energia do estado fundamental em relação à densidade eletrônica, com isso vamos considerar a ortogonalidade dos estados do sistema de partículas não interagentes como:

$$\int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (2.23)$$

Fazendo uso dos multiplicadores da Lagrange, podemos minimizar a equação 2.21, dessa forma:

$$L = E[\rho] - \sum_i \epsilon_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (2.24)$$

no qual ϵ_i são os multiplicadores de Lagrange. Ao minimizar L, estamos dizendo que:

$$\frac{\delta L}{\delta \phi_i(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.25)$$

desse modo:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta V_{eeH}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_{eN}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] + \frac{\rho(\mathbf{r})}{\delta \phi_i^*} \quad (2.26)$$

no qual a densidade eletrônica para o sistema auxiliar pode ser expressada como:

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_j \delta \phi_j^*(\mathbf{r}) \delta \phi_j(\mathbf{r}). \quad (2.27)$$

Vamos aplicar as definições da derivada de um funcional na equação 2.22 para obter $\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})}$, fazendo isso ficamos com:

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.28)$$

em que o índice i indica algum estado do sistema de elétrons não interagentes. Aplicando o mesmo para o termo dos multiplicadores da Lagrange na equação 2.24, temos:

$$\frac{\delta}{\delta \phi_j^*(\mathbf{r})} \left(\sum_i \epsilon_i \int \delta \phi_j^*(\mathbf{r}) \delta \phi_j(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

Fazendo as devidas substituições na equação 2.24, temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + \left[\frac{\delta V_{eeH}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_{eN}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \phi_i(\mathbf{r}) - \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.30)$$

fazendo $v_H(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta V_{eeH}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$, $v(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta V_{eN}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ e $v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})}$. Com isso, vamos somar $v_H(\mathbf{r})$, $v(\mathbf{r})$ e $v_{XC}(\mathbf{r})$ formando um novo termo conhecido como potencial de KS, o $v_{KS}(\mathbf{r})$. Desse modo a equação 2.30 fica assim:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

também temos:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.32)$$

Essas duas ultimas equações são conhecidas como as *equações de Kohn-Sham*, e por meio delas podemos encontrar a densidade eletrônica de um sistema não interagente que é a mesma para um sistema interagente. Contudo, ainda precisamos de um ciclo autoconsistente para resolvermos as equações de Kohn-Sham.

2.1.5 Aproximações e Funcionais

De toda a formulação da subseção anterior, o termo que não ficou bem definido foi a energia de troca e correlação E_{XC} , e de fato esse termo não é conhecido e por isso é necessário utilizar-se de aproximações para encontra-lo. Para que assim, o DFT fique completo.

2.1.5.1 Aproximação Da Densidade Local - LDA

Em 1965 Kohn e Sham propuseram a aproximação de densidade local (LDA)¹. A ideia é apoiada por um trabalho anterior de Thomas e Fermi. A proposta central é considerar um sistema eletrônico geral não homogêneo como localmente homogêneo, e assim usar o buraco de correlação de troca equivalente ao gás de elétrons homogêneo, no qual é conhecido com exatidão.

Na pratica, ao integrar sobre o volume do sistema a densidade correspondente calculada nos valores que a densidade eletrônica assume em cada ponto, podemos obter os termos de energia locais na densidade. Em resumo, é considerar o volume infinitesimal em cada região do sistema, e que possa ser tratado como um gás de elétrons homogêneo. Assim fica a energia de troca e correlação:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho) d^3\mathbf{r}, \quad (2.33)$$

sendo o termo que representa a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons é homogêneo com densidade ρ é o $\varepsilon_{XC}(\rho)$. Agora podemos escrever o potencial de troca e correlação $v_{XC}(\mathbf{r})$ assim:

$$v_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{XC}(\rho)}{\delta \rho}, \quad (2.34)$$

¹ do inglês, *Local Density Approximation*

com isso, temos os termos necessários para resolver as equações de KS. Contudo, essa aproximação é útil em descrever sistemas com densidade eletrônica uniforme. Pois, a energia de correlação é obtida utilizando métodos numéricos, como por exemplo o método Monte Carlo [34]. E para sistemas não uniformes é necessário utilizar-se de outra aproximação.

2.1.5.2 Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA

A proposta aqui é apresentar o funcional de troca e correlação em função do gradiente da densidade eletrônica, dessa forma as informações da inhomogeneidade da densidade eletrônica não será perdida. Também conhecido como Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)². E tem a seguinte forma [35]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))d^3r. \quad (2.35)$$

Um dos funcionais GGA mais utilizados é o GGA-PBE, que é a parametrização realizada Perdew-Burke-Erzenhof em seu trabalho [36]. E em comparação com LDA, o GGA descreve melhor as ligações químicas, além disso também da tratamento mais apropriado para a densidade eletrônica, pois os funcionais GGA levam em consideração tanto a densidade eletrônica local quanto seus gradientes, o que os torna mais adequados para sistemas com variações locais significativas na densidade. E foi o funcional utilizado nesse trabalho.

2.1.5.3 Pseudopotenciais

A aproximação do pseudopotencial (PP) se fundamenta na observação de que os elétrons situados nas camadas mais externas, conhecidos como elétrons de valência, desempenham um papel fundamental na descrição das ligações químicas e nas propriedades de sólidos. Por outro lado, os elétrons mais internos, chamados de elétrons do núcleo, contribuem de forma relativamente insignificante para essas propriedades.

Além disso, nas regiões próximas ao núcleo, não é estritamente necessário obter uma representação altamente precisa da função de onda dos elétrons de valência. Substituir a função de onda nessa região por uma pseudofunção de onda, que não possui nós de ortogonalidade ao núcleo e não é uma solução exata para o problema atômico original, não compromete significativamente a descrição das propriedades relevantes do sistema. Nas regiões mais externas, essa pseudofunção de onda rapidamente se aproxima da solução exata do problema.

As vantagens imediatas da adoção de pseudopotenciais (PP) incluem uma redução no número de orbitais de Kohn-Sham (KS) que precisam ser computados, tornando, sobretudo, o emprego de funções de onda planas (PW) mais prático. Como exemplo, consideremos o átomo de silício, cuja configuração eletrônica original é representada por: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$. Em contraste, a representação do pseudoátomo de silício é simplificada para: $3s^2, 3p^2$.

² do inglês, *Generalized Gradient Approximation*.

2.1.5.4 O método PAW

O método PAW (Projetor de onda aumentada)³ é uma técnica avançada amplamente utilizada. E possui uma abordagem híbrida que combina características de pseudopotenciais e funções de onda planas (plane waves) para tratar a interação entre elétrons e núcleos em um material de forma eficiente e precisa. A principal motivação por trás do método PAW é superar algumas das limitações dos pseudopotenciais tradicionais, que podem não capturar com precisão os elétrons de valência e suas propriedades.

Vamos considerar, portanto, uma região na fronteira em que a função de onda $\psi(\mathbf{r})$ exhibe um comportamento suave e outra região mais próxima aos núcleos dos átomos, onde a função $\psi(\mathbf{r})$ manifesta um comportamento perturbativo devido ao forte potencial nuclear atrativo. Na prática, o método PAW realiza uma transformação na função $\psi(\mathbf{r})$ para torná-la suave nas regiões onde é perturbada, introduzindo uma função de onda auxiliar $\psi'(\mathbf{r})$ nessa região. É por meio dessa função auxiliar que a função de onda $\psi(\mathbf{r})$ é obtida. Para obtermos as funções compatíveis com a realidade, é essencial descrever adequadamente a função de onda auxiliar. Isso será realizado utilizando o operador T , de modo que:

$$|\psi_i(\mathbf{r})\rangle = T|\psi'_i(\mathbf{r})\rangle, \quad (2.36)$$

sendo que ψ_i retrata a função de onda real e ψ'_i representa a função de onda suave. Temos que o operador T é dado por:

$$T = 1 + \sum_R \hat{S}_R, \quad (2.37)$$

em que S_R é o termo de localidade aplicado na região de enclausuramento atômico de raio R . A menos de um termo local, o operador T é constituído por uma parte perfeitamente descrita por ondas planas. É necessário determinar o operador S_R para darmos continuidade, e é bem estabelecido que o operador T , quando aplicado a funções suaves utilizadas para descrever os orbitais do núcleo $|\Phi_i\rangle$, resulta nos próprios orbitais do núcleo $|\Phi'_i\rangle$, onde ' i ' denota o conjunto de números quânticos. Desse modo:

$$|\Phi_i\rangle = T|\Psi'_i\rangle, \quad (2.38)$$

$$|\Phi_i\rangle = (1 + S_R)|\Psi'_i\rangle, \quad (2.39)$$

$$S_R|\Psi'_i\rangle = |\Phi_i\rangle - |\Psi'_i\rangle. \quad (2.40)$$

Dado que a transformação T deve ser linear, os coeficientes devem ser expressos como funções lineares da função de onda $|\Phi'_i\rangle$ e de uma função adicional invariante conhecida como operador projetor ($\langle P'_i|$) que é nulo fora da região do núcleo, onde:

$$\langle P'_i|\psi'_j\rangle = \delta_{ij}. \quad (2.41)$$

³ do inglês, *Projector Augmented-Wave*

Somos capazes de reescrever a equação 2.40 assim:

$$S_R|\Psi'_i\rangle = \sum_j (|\Phi_j\rangle - |\Phi'_j\rangle)\langle P'_i|\Phi_j\rangle, \quad (2.42)$$

e ao aplicar na função de onda total temos:

$$|\psi\rangle = |\psi'_i\rangle + \sum_j (|\Phi_j\rangle - |\Phi'_j\rangle)\langle P'_i|\Phi_j\rangle. \quad (2.43)$$

O operador projetor desempenha um papel crucial na garantia da localização adequada das características da função de onda. Com o auxílio dos projetores, é possível encontrar uma abordagem para descrever os operadores de forma a representar adequadamente os autovalores quando atuam sobre ondas planas suaves, em vez de potenciais do núcleo. É necessário calcular o valor esperado de um operador \hat{O} de maneira análoga à transição entre as representações de Schrödinger e Heisenberg, utilizando a transformação linear T :

$$\langle\psi_i|\hat{O}|\psi_i\rangle = \langle\Psi'_i|T^\dagger\hat{O}T|\Psi'_i\rangle. \quad (2.44)$$

Para simplificar as operações matemáticas, adotamos algumas aproximações que se aplicam ao regime de proximidade do potencial do núcleo. Nossas considerações incluem:

$$\sum |\Phi'_j\rangle\langle P'_j| = 1, \quad (2.45)$$

e desse modo:

$$T = 1 + \sum_j (|\Phi_j\rangle - |\Phi'_j\rangle)\langle P'_i|, \quad (2.46)$$

$$T = 1 + \sum_j |\Phi_j\rangle\langle P'_j| - \sum_j |\Phi'_j\rangle\langle P'_i|, \quad (2.47)$$

$$T = 1 + \sum_j |\Phi_j\rangle\langle P'_j| - 1, \quad (2.48)$$

$$T = \sum_j |\Phi_j\rangle\langle P'_j|, \quad (2.49)$$

É necessário que os orbitais do núcleo sejam idênticos às funções suaves fora da região de interesse, resultando em $|\Phi_j\rangle = |\Phi'_j\rangle$, e, conseqüentemente, $T = 1$. Portanto, essas condições nos conduzem a uma configuração para o valor médio de um operador, que será expresso como:

$$\langle\psi'_i|\hat{O}|\psi'_i\rangle = \langle\psi'_i|T^\dagger\hat{O}T|\psi'_i\rangle = \langle\psi'_i|\hat{O}|\psi'_i\rangle + \sum_{j,k} \langle\psi'_i|P'_k\rangle (\langle\Phi_k|\hat{O}|\Phi_j\rangle - \langle\Phi'_k|\hat{O}|\Phi'_j\rangle) \langle\hat{P}_j|\psi'_i\rangle, \quad (2.50)$$

da forma que:

$$\hat{O}' = \hat{O} + \sum_{j,k} |P'_k\rangle (\langle\Phi_k|\hat{O}|\Phi_j\rangle - \langle\Phi'_k|\hat{O}|\Phi'_j\rangle) \langle\hat{P}_j|. \quad (2.51)$$

Em resumo, o método PAW é uma abordagem avançada que combina pseudopotenciais e funções de onda planas para simular a interação entre elétrons e núcleos em materiais. A transformação linear realizada pelo operador T é fundamental para tornar as funções de onda suaves em regiões perturbadas, garantindo uma descrição precisa das propriedades dos elétrons. A presença de operadores projetores desempenha um papel crucial na localização apropriada das características da função de onda. Essa abordagem é essencial para superar as limitações dos pseudopotenciais tradicionais.

2.1.6 Sistemas periódicos, ondas planas e energia de corte

O estado cristalino é caracterizado pela repetição espacial de uma estrutura básica que pode abrigar um ou vários átomos ligados entre si, conforme documentado em referências [37, 38]. Essa repetição pode ocorrer em múltiplas direções, permitindo a replicação infinita do sistema na(s) direção(ões) desejada(s). A unidade fundamental de repetição é denominada 'célula unitária' [39]. Uma das principais vantagens da utilização da célula unitária em cálculos reside na capacidade de considerar o potencial externo da seguinte forma:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.52)$$

em que \mathbf{R} é um vetor que translada toda a rede cristalina, também conhecida como rede de Bravais.

De acordo com o *Teorema de Bloch*, a função de onda de um elétron em um potencial periódico, conforme definido na equação 2.52, pode ser representada como o produto de uma função que compartilha a mesma periodicidade do potencial[40], conforme discutido na referência [41]. Isso pode ser expresso da seguinte forma:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k \quad (2.53)$$

De acordo com o Teorema 2.53, é natural a introdução do conceito de Ondas Planas (PW)⁴. Os orbitais de Kohn-Sham do sistema, representados por $\psi(\mathbf{r})$, devem ser expressos como uma expansão em termos de um conjunto de Ondas Planas, de modo a formar uma base completa e reproduzir a periodicidade da rede, conforme estabelecido na equação 2.53. Nessa equação, o termo u_k é responsável por descrever a periodicidade da rede, onde ' k ' denota o número de onda. A expansão de $u_{k,j}$ em Ondas Planas segue a seguinte forma:

$$u_{k,j}(\mathbf{r}) = \sum_G C_{k,j}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{G},\mathbf{r}}, \quad (2.54)$$

onde os coeficientes de Fourier são representados por $C_{k,j}(\mathbf{G})$ e o índice 'j' denota os diversos autoestados. E a expansão dos orbitais Kohn-Sham em termos de uma combinação de Ondas Planas, expressa em relação aos vetores de rede recíproca \mathbf{G} e os vetores de

⁴ do inglês, *Plane Waves*

onda da primeira zona de Brillouin (ZB), é definida como:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k},j}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.55)$$

temos agora que a soma dos orbitais de KS serão feitos no espaço dos momentos.

O Teorema de Bloch implica que a função de onda pode ser representada como uma expansão em uma base de ondas planas, conforme mencionado anteriormente. No entanto, os vetores permitidos \mathbf{G} resultam em uma rede recíproca com um número infinito de vetores que representariam a função de onda com precisão infinita, o que tornaria os cálculos excessivamente demorados e impraticáveis. Portanto, é necessário impor um limite de energia para restringir a soma. Na prática, os coeficientes de Fourier diminuem à medida que o termo $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$ aumenta, o que permite que a expansão seja truncada após um número finito de termos. Em outras palavras, o valor máximo da energia cinética para um elétron no sistema é determinado pela energia de corte, expressa como:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{cut}}. \quad (2.56)$$

Podemos agora escrever a equação 2.32 da densidade eletrônica da seguinte forma:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{2}{\Omega N_{kpt}} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}i} \sum_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} C_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{G}') C_{i\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.57)$$

onde Ω é o volume do cristal, e a ocupação ou não ocupação de um orbital é determinada pela função $f_{\mathbf{k}i}$, e N_{kpt} define o número de pontos \mathbf{k} na malha numérica do espaço recíproco, na qual avaliamos a densidade eletrônica. Em outras palavras, a soma infinita sobre a zona de Brillouin é substituída por uma soma discretizada em N_{kpt} pontos. Diversos métodos estão disponíveis para construir essa malha de pontos \mathbf{k} , e neste estudo, utilizamos o esquema proposto por Monkhorst e Pack [42].

Em resumo, a utilização de ondas planas e redes periódicas na descrição de sistemas cristalinos representa uma ferramenta poderosa e eficiente na investigação teórica de materiais. Essa abordagem não apenas simplifica os cálculos, tornando-os mais viáveis computacionalmente, mas também oferece uma base sólida para explorar uma variedade de propriedades dos materiais em escala atômica e eletrônica.

2.2 Código Computacional e Programas

2.2.1 VASP

Para a condução dos cálculos baseados na Teoria da Função de Densidade, o software empregado nesta pesquisa foi o *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP). A história do desenvolvimento do VASP teve início em 1991, com seus principais artigos publicados entre 1994 e 1996 [43, 44], e a última aproximação significativa, o método (PAW), foi

implementada em 1999. O VASP é um programa de modelagem de materiais em escala atômica que realiza cálculos de primeiros princípios. Este software emprega o ciclo de autoconsistência com correção de Pulay [45] e utiliza um esquema de diagonalização de matrizes iterativo para resolver as equações de (KS).

Além disso, o VASP é capaz de abordar problemas utilizando a aproximação de Hartree-Fock e oferece suporte a funcionais híbridos que combinam a abordagem de Hartree-Fock com a DFT, embora essas funcionalidades não tenham sido utilizadas neste estudo. No contexto desta pesquisa, o VASP empregou a aproximação GGA-PBE.

2.2.2 Vaspkit

O Vaspkit é uma ferramenta, projetada para facilitar a análise e a pós-processamento de dados gerados a partir do software de simulação VASP [46]. Ele desempenha um papel fundamental na obtenção de informações detalhadas sobre a estrutura eletrônica e as propriedades de materiais em nível atômico por meio de cálculos de primeiros princípios. Uma das características notáveis do Vaspkit é sua capacidade de extrair informações sobre bandas eletrônicas, densidade de estados, cargas atômicas, funções de onda e propriedades de superfície, entre outras.

Outro aspecto interessante do Vaspkit é a sua utilidade na manipulação de arquivos de saída do VASP, como os arquivos de densidade eletrônica (CHGCAR e LOCPOT) e os arquivos de matriz de projeção orbital (PROCAR). Isso possibilita a realização de análises avançadas de propriedades eletrônicas.

2.2.3 Xmgrace

O Xmgrace, também conhecido como Grace, é uma amplamente utilizada ferramenta na comunidade científica para criação de gráficos e visualização de dados. Sua interface e capacidade de produzir gráficos de alta qualidade fazem dele uma escolha popular entre pesquisadores. O software oferece flexibilidade na formatação de gráficos, suportando diversos tipos, como gráficos 2D, 3D, de barras e de dispersão, tornando-o versátil na representação visual de dados experimentais e simulados [47].

O Xmgrace se destaca pela capacidade de importar e exportar dados em vários formatos, facilitando a integração com outras ferramentas de análise. Além disso, ele oferece recursos avançados, como ajuste de curvas, operações matemáticas e suporte para a criação de vários gráficos em uma única janela.

3 Resultados

Neste capítulo, apresentaremos os resultados de nossa investigação, a qual foi conduzida por meio da (DFT). Iniciaremos nossa exposição com a apresentação das características do Bifenileno (BPN) abreviação do inglês, Biphenylene, bem como do grafeno (GR) abreviação do inglês, Graphene em seu estado original e não modificado. Subsequentemente, exploraremos a formação de heterojunções laterais entre esses materiais, ao mesmo tempo em que examinaremos os efeitos das tensões aplicadas às suas estruturas.

Nossa análise se concentrará na investigação das propriedades estruturais e eletrônicas das heterojunções obtidas, incluindo uma análise detalhada das estruturas de bandas eletrônicas, a determinação do nível de Fermi, a avaliação da largura da banda proibida (gap), bem como a transferência de carga e outras características de relevância.

3.1 Bifenileno e Grafeno

Em uma célula unitária ortorrômbica, cujos parâmetros de rede são definidos como $|a| = 4,51 \text{ \AA}$, $|b| = 3,75 \text{ \AA}$ e $|c| = 20 \text{ \AA}$. É possível organizar um arranjo hexagonal composto por seis átomos de carbono dispostos dentro da célula unitária, resultando na formação da estrutura conhecida como bifenileno veja fig.2a. Para a construção do grafeno, foi adotada a mesma célula unitária, porém com parâmetros de rede distintos, especificamente $|a| = 4,26 \text{ \AA}$, $|b| = 2,47 \text{ \AA}$ e $|c| = 20 \text{ \AA}$, sendo que temos quatro átomos de carbono dentro da célula unitária, como ilustrado na fig. 2. Além disso, foi considerada uma orientação de conformação zigzag na direção \hat{y} e uma conformação armchair na direção \hat{x} .

Foi-se realizado cálculos de relaxação total com uma energia de corte para base de ondas planas no valor de 450 eV, esse resultado foi obtido com testes de convergência. Utilizamos para essas estruturas uma amostragem do espaço recíproco com uma malha de $8 \times 8 \times 1$ e $5 \times 5 \times 1$, ambas centrada em gamma. Com um critério de convergência entre as energias no valor de $1, 10^{-6}$ eV. E para cálculos eletrônicos utilizamos somente a primeira zona de Brilluan com o caminho $\Gamma - X - M - Y - \Gamma$ como ilustra a Fig. 1.

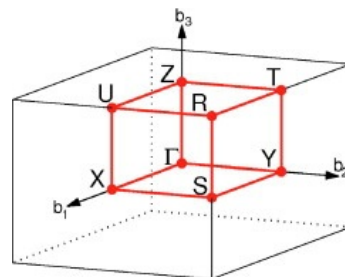


Figura 1 – Esquema dos pontos de mais alta simetria da primeira zona de Brilluan de uma célula unitária ortorrômbica, imagem obtida de [1]

Ao considerar a periodicidade do bifenileno na Fig. 2a, observa-se que a estrutura do bifenileno compreende um quadrado, um hexágono e um octógono, todos compostos por átomos de carbono, ao contrário do grafeno representado na Fig. 2b, que consiste exclusivamente em um hexágono. No entanto, ambas as estruturas exibem hibridização do tipo sp^2 . Uma análise da energia em função do momento revela que ambas as estruturas exibem características semelhantes às de um metal ou semimetal, uma vez que suas bandas de energia cruzam o nível de Fermi, veja as figs. 2(b) e (c). No caso do grafeno, é possível observar a formação do cone de Dirac no nível de Fermi, conforme discutido por Castro Neto et al. (2009) [48], como evidenciado na fig.2d. Vale ressaltar que as estruturas cristalinas e a disposição das bandas de energia estão em conformidade com as referências [49, 50].

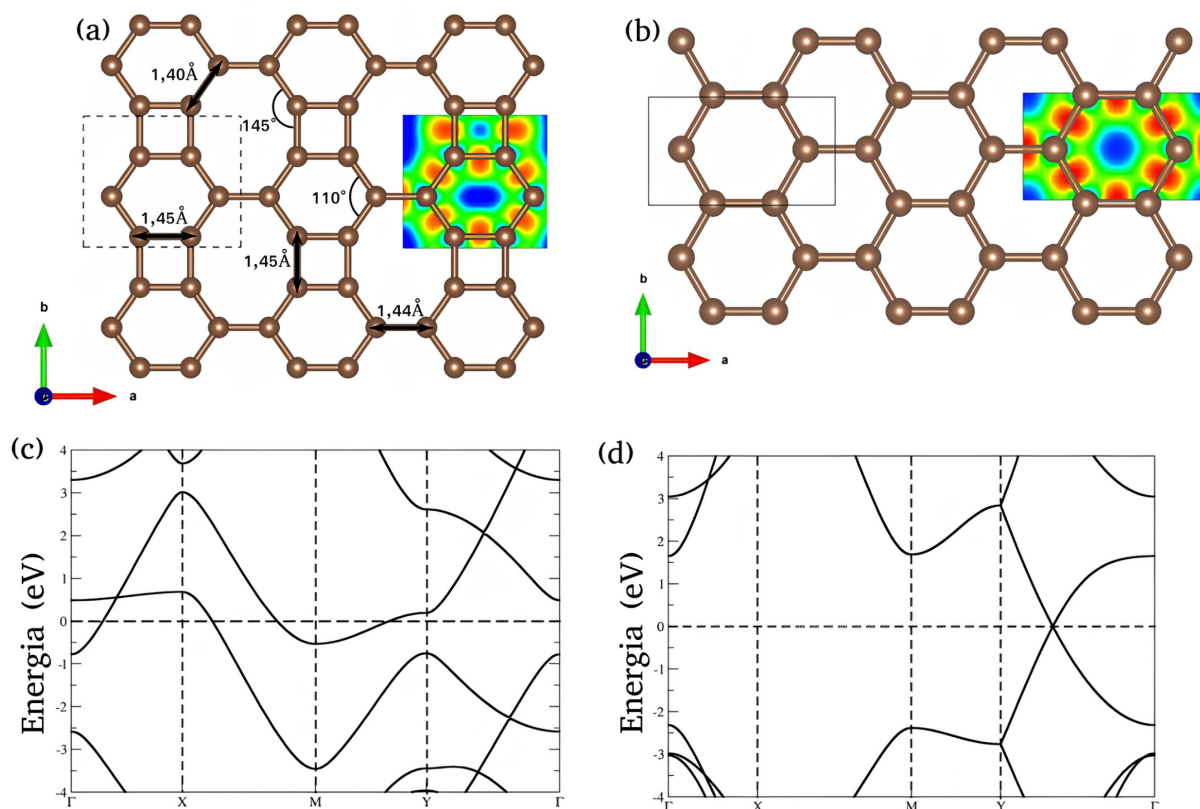


Figura 2 – Em (a) temos o Bifenileno, onde as linhas pontilhadas são os célula unitária, agora em (b) temos a estrutura do grafeno e sua célula unitária está em linhas contínuas. As estruturas estão sendo vistas de $C(\hat{z})$. Em (c) e (d) é a estrutura de bandas do bifenileno e do grafeno respectivamente. Também temos em (a) e (b) a função de localização de elétrons (ELF -*electron localization function*), para suas estruturas dadas.

A função trabalho, derivada do efeito fotoelétrico, representa a energia requerida para remover um elétron do material, variando de acordo com as características específicas de cada material [51]. A análise da estrutura de bandas de um material permite inferir diversas propriedades, incluindo a função trabalho, energia de ionização, afinidade eletrônica e a gap.

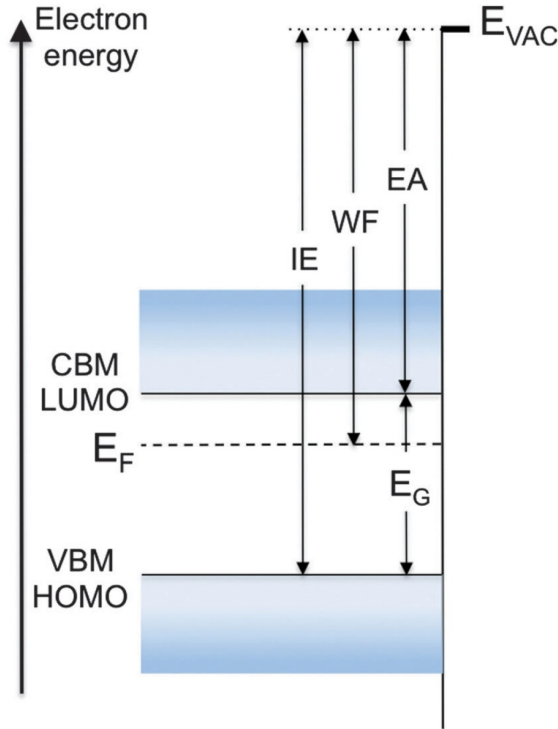


Figura 3 – Diagrama de energia de um semicondutor. Com o fundo da banda de condução (CBM/LUMO) e topo da banda de valência (VBM/HOMO), nível de vácuo (E_{VAC}), função trabalho (WF), gap de energia (E_G), energia de ionização (IE), afinidade eletrônica (EA) e energia de Fermi (E_F) são definidos. Imagem obtida de [2].

No caso em questão, os materiais em análise são metais, caracterizado por uma estrutura de bandas típica de um condutor, onde não há presença de gap. Portanto, a principal consideração reside na determinação da função trabalho.

E para determinar a função trabalho do grafeno e do bifenileno, empregaremos a seguinte relação:

$$\phi_w = \phi_0 - E_F, \quad (3.1)$$

onde ϕ_w representa a função de trabalho, ϕ_0 é o potencial eletrostático do vácuo e E_F corresponde à energia do nível de Fermi.

Tabela 1 – Valor da função trabalho para o (GR) e o (BPN).

Nomenclatura	Função trabalho (eV)
GR	4,20
BPN	4,30

A função trabalho do grafeno geralmente varia entre 4 eV e 5 eV, conforme relatado em diversos estudos anteriores [52, 53, 54]. Em relação ao bifenileno, estudos recentes indicam valores próximos, como os obtidos por Bafekry et al. (2021) [55] de 4,30 eV, e por Lakshmy et al. (2023) [56] de 4,32 eV. Esses resultados corroboram com as estimativas

teóricas obtidas neste trabalho, demonstrando coerência com a literatura para ambos os materiais.

Como a função trabalho fornece uma medida da energia necessária para remover um elétron de um material, implicando que é mais fácil extrair elétrons de materiais com valores mais baixos de função trabalho. Nesse contexto, dado que o grafeno possui uma função trabalho menor do que o bifenileno, pode-se sugerir que o grafeno tende a ceder elétrons para o bifenileno ao serem combinados. No entanto, a transferência efetiva de carga não depende apenas da função trabalho, mas também de outros fatores como a região de contato entre os materiais e suas propriedades químicas. Portanto, embora a função trabalho possa sugerir uma tendência de transferência de carga, é importante destacar que não é possível prever com precisão esse fenômeno apenas com base nesse parâmetro. Métodos como a análise de Bader fornecem recursos para calcular e compreender melhor a transferência de carga entre materiais.

3.2 Heteroestruturas

Agora, procederemos com a junção entre diferentes quantidades de grafeno com um bifenileno, considerando a periodicidade, assemelhando-se ao processo de "sanduíche" do bifenileno entre as distintas quantidades de grafeno. É necessário utilizar a nomenclatura BPN-GR_{*j*} para representar as heteroestruturas, onde *j* números inteiros. Neste contexto, *j* indica a quantidade de GR na supercélula.

Serão criadas oito heterojunções para formar as heteroestruturas BPN-GR₁, BPN-GR₂, BPN-GR₃, BPN-GR₄, BPN-GR₅, BPN-GR₆, BPN-GR₇ e BPN-GR₈. Essa abordagem visa investigar o comportamento estrutural e eletrônico à medida que aumentamos a quantidade de grafeno no bifenileno.

Vale ressaltar que as ligações foram estabelecidas ao longo da direção \hat{y} . Na fig. 4, são apresentadas as oito heteroestruturas vistas de \hat{z} , sendo as linhas pontilhadas referentes à supercélula que acomoda as quantidades de grafeno e bifenileno. Para obter essas estruturas, foi realizada uma relaxação total, mantendo o parâmetro de rede C (vácuo) fixo em 20 Å, isso significa que o cálculo para determinar o estado fundamental das heteroestruturas foi realizado por meio de uma análise computacional na qual os parâmetros de rede A e B foram variados, enquanto o parâmetro de rede C permaneceu fixo. Durante esse processo, as posições atômicas foram otimizadas iterativamente para identificar a configuração com a energia mais baixa, representando o estado fundamental do sistema.

Após a obtenção das estruturas relaxadas e seus parâmetros de rede, foram realizados cálculos das estruturas de bandas, conforme evidenciado na fig. 5. Os estados eletrônicos do bifenileno (em vermelho) e do grafeno (em azul) nessas novas heteroestruturas foram plotados nas bandas, permitindo determinar em qual região cada material contribui para a estrutura de bandas.

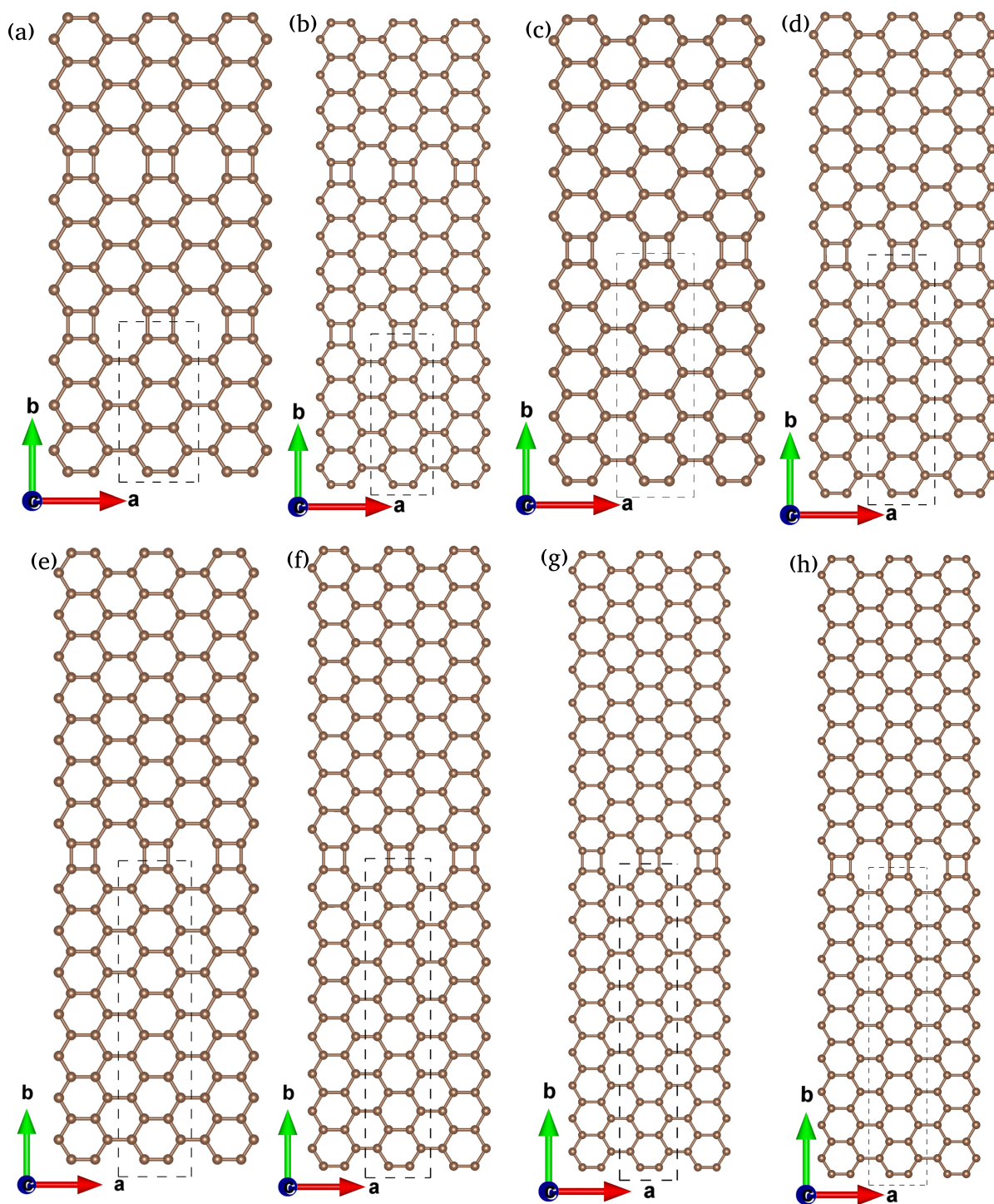


Figura 4 – Estruturas vista de $C(\hat{z})$, sendo (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) as heteroestruturas BPN-GR₁, BPN-GR₂, BPN-GR₃, BPN-GR₄, BPN-GR₅, BPN-GR₆, BPN-GR₇ e BPN-GR₈ respectivamente.

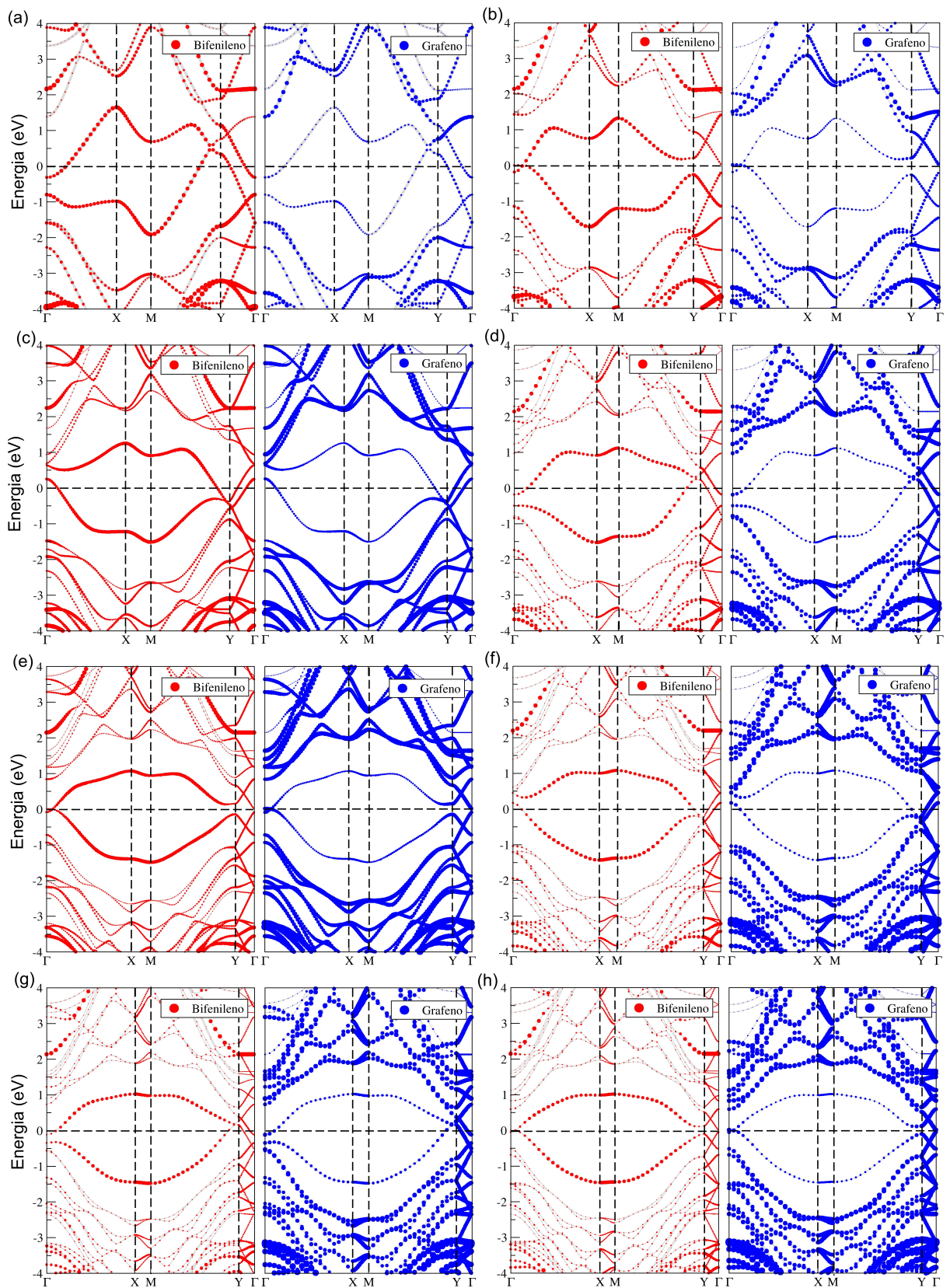


Figura 5 – Estruturas de bandas, sendo (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) referente as heteroestruturas BPN-GR₁, BPN-GR₂, BPN-GR₃, BPN-GR₄, BPN-GR₅, BPN-GR₆, BPN-GR₇ e BPN-GR₈ respectivamente. Sendo em vermelho os estados eletrônicos do BPN e em azul os estados do GR.

Na fig. 5, em todos os gráficos de estrutura de bandas, o ponto zero foi ajustado para o nível de Fermi. A análise dessas estruturas revela que os materiais mantiveram seu caráter metálico, evidenciado pela presença de níveis de energia cruzando o nível de Fermi, característico de materiais metálicos. Destaca-se que, nas figs. 5b, 5e e 5h, são identificadas bandas que exibem características semelhantes a cruzamentos de Dirac próximas ao nível de Fermi, especialmente em torno do ponto Γ . Essa particularidade não é evidenciada nas demais estruturas de bandas, as quais também apresentam cruzamentos, porém não próximos ao nível de Fermi. Por exemplo, na fig. 5a, observa-se cruzamentos na região de $Y \rightarrow \Gamma$, tanto acima quanto abaixo do nível de Fermi.

É notável que a contribuição dos estados eletrônicos em torno do nível de Fermi é predominantemente proveniente do BPN para as heteroestruturas BPN-GR₁ e BPN-GR₂, conforme ilustrado nas fig. 5a e 5b. Por outro lado, para os demais cenários, as bandas revelam uma contribuição tanto do BPN quanto do GR na região do nível de Fermi. À medida que a quantidade de GR aumenta, observa-se uma maior localização dos estados do BPN em torno do nível de Fermi ao longo de todo o caminho da zona de Brillouin, como exemplificado nas figs. 5c até 5h.

Ao examinar todas as estruturas de bandas, percebemos que o cone de Dirac, que cruzava o nível de Fermi, presente anteriormente na fig. 2d, e que era uma característica do GR não é mais visível, pois os cruzamentos de bandas visualizado depois da heterojunção são hibridizações dos estados do BPN e GR. Esse fenômeno de sumir o cone característico do grafeno é atribuído à perturbação causada pelo potencial do BPN no GR, uma vez que as ligações foram estabelecidas na direção \hat{y} , que é também a direção na zona de Brillouin onde o cone aparece.

Para caracterizar as heteroestruturas e investigar o comportamento das cargas, a análise foi realizada utilizando o método DDCE6 (Density Derived Electrostatic and Chemical) [57], empregando o programa Chargemol [58].

O método DDEC6 começa aproveitando os cálculos da densidade eletrônica do sistema por meio de abordagens como por exemplo da teoria do funcional da densidade (DFT). A densidade eletrônica é uma função matemática que descreve a distribuição de probabilidade dos elétrons em torno dos núcleos atômicos. Essa densidade é então dividida em regiões tridimensionais chamadas "Voronoi polyhedral cells", que são construídas com base na geometria dos átomos e na densidade eletrônica em sua vizinhança. Após a divisão da densidade eletrônica, o próximo passo é a atribuição de cargas parciais a cada átomo dentro das células Voronoi. Esse processo é realizado por meio de um algoritmo iterativo que busca minimizar a energia total do sistema, considerando interações eletrostáticas e químicas entre os átomos. As cargas parciais resultantes representam a contribuição de cada átomo para a densidade eletrônica total do sistema.

Com isso utilizando o método DDEC6 e o programa Chargemol, obtemos a variação de carga em cada átomo, e para ter o $\Delta\rho$ de cada região, somamos a variação de carga de

cada átomo da região (BPN ou GR), se a soma for negativa isso quer dizer que $\Delta\rho < 0$ e teremos uma perda de carga líquida na região, se a soma for positiva isso quer dizer que $\Delta\rho > 0$ e teremos um ganho de carga na região.

Tabela 2 – Transferência de carga na região do bifenileno, utilizando a análise de carga DDCE6.

Nomenclatura	$\Delta\rho (\times 10^{13} e/cm^2)$
BPN-GR ₁	-0,12
BPN-GR ₂	-0,21
BPN-GR ₃	-0,18
BPN-GR ₄	-0,11
BPN-GR ₅	-0,11
BPN-GR ₆	-0,10
BPN-GR ₇	-0,05
BPN-GR ₈	-0,07

Ao analisar os dados da Tabela 2, nota-se um padrão característico em que a região do bifenileno apresenta uma perda de carga. Embora essa perda seja pequena, não pode ser negligenciada.

Com base em nossos resultados, é possível inferir que a heteroestrutura BPN-GR₂ demonstrou a maior transferência de carga do BPN para o GR, enquanto nas heteroestruturas BPN-GR₇ e BPN-GR₈ não foi observada transferência líquida de carga.

3.3 Hidrogenação

A introdução de átomos de hidrogênio no grafeno pode resultar na abertura de lacunas na banda de energia, promovendo a transição do material de um condutor para um semicondutor. Além disso, a hidrogenação exerce influência na parte estrutural do material [59]. Diversos estudos indicam que o gap no bifenileno pode ser aberto por meio de estresse na estrutura [60]. Nossa abordagem propõe a hidrogenação do material, combinada com a aplicação de força de tensão, visando controlar o gap e as propriedades eletrônicas e estruturais do material.

Vamos avaliar a energia de ligação de um átomo de hidrogênio na heteroestrutura BPN-GR₅. Para isso, utilizaremos a seguinte relação:

$$E_b = E_T - (E_{BPN-GR_5} + E_H), \quad (3.2)$$

E_b é a energia de ligação, E_T representa a energia total do sistema (BPN-GR₅-H₁), E_{BPN-GR_5} a energia da estrutura sem inclusão de hidrogênio e E_H representa a energia de um átomo de hidrogênio. Destaca-se que será necessário adicionar H_k, onde k são números

reais e inteiros, como índice no BPN ou GR para indicar a quantidade de hidrogênio no sistema e sua localização, dependendo dos valores de energia de ligação que encontraremos.

A determinação da posição do hidrogênio no material é obtido calculando a energia de ligação em oito posições diferentes ao longo da estrutura. Essas posições variam desde a região inicial do bifenileno até áreas mais distantes, compostas predominantemente por grafeno. Este procedimento visa identificar a localização mais estável e energeticamente favorável para o átomo de hidrogênio dentro do sistema.

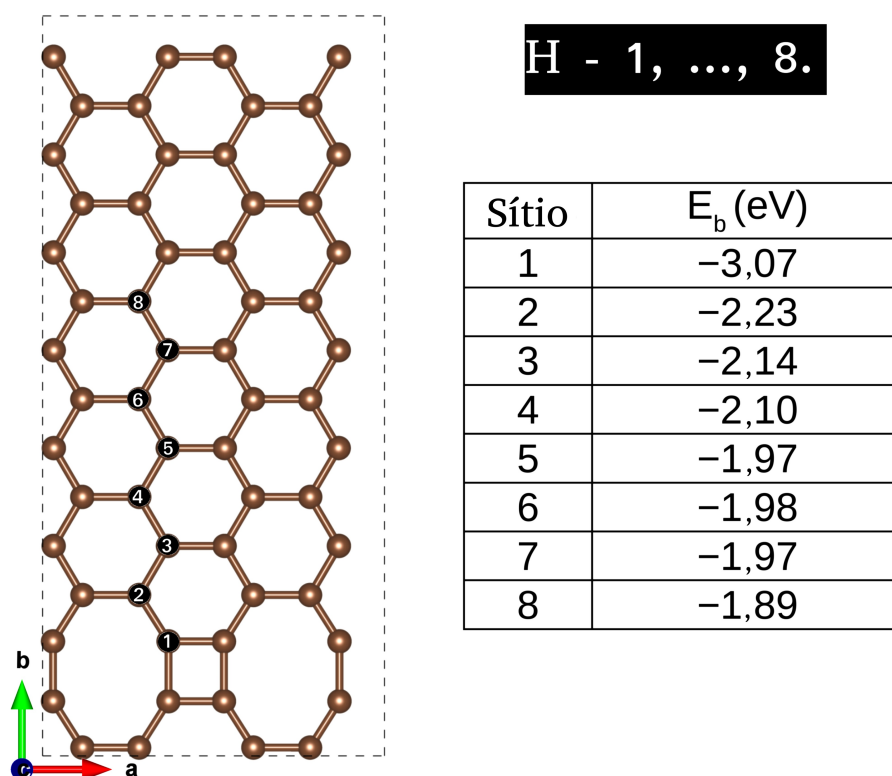


Figura 6 – Absorção de um átomo de hidrogênio na heteroestruturas BPN-GR₅

Conforme ilustrado na fig. 6, o hidrogênio foi posicionado em seis locais distintos ao longo da direção \hat{y} , indo do BPN ao GR. Observamos que a absorção do hidrogênio é um processo exotérmico, e há uma preferência pelo hidrogênio se localizar na região do BPN, especificamente no primeiro sítio, onde é observada a menor energia de ligação E_b . À medida que avançamos para a região do GR, a energia de ligação aumenta, convergindo para valores consistentes com a literatura, onde o valor encontrado na literatura é $E_b = -1,90$ eV [61]. Os resultados para o BPN também estão em conformidade com estudos prévios [62], que descrevem a energia de ligação de um átomo de hidrogênio com o BPN no valor de $-2,70$ eV.

Alguns estudos, como o de Miwa, Martins e Fazzio (2008) [63], evidenciam que a energia de ligação para uma molécula de H_2 é $-4,34$ eV/ H_2 , enquanto para um átomo de hidrogênio é $-2,17$ eV/H. Esses achados corroboram nossos resultados, os quais sugerem

uma tendência do hidrogênio em se associar com a região do bifenileno. Esse padrão é respaldado pelo cálculo da energia de ligação entre um átomo de hidrogênio e o carbono, revelando uma energia menor do que a encontrada na ligação entre átomos de hidrogênio na molécula de H_2 .

Vale acrescentar que os átomos de hidrogênio foram inicialmente posicionados a uma distância de 1,09 Å do carbono em todos os sítios. Após a relaxação estrutural, observou-se um aumento dessa distância para 1,11 Å.

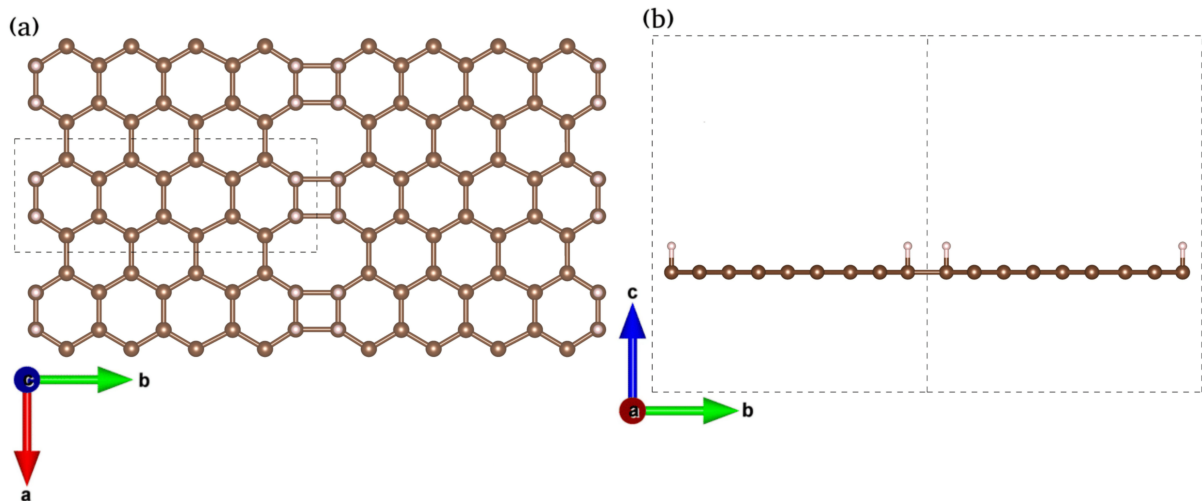


Figura 7 – Em (a) estrutura $BPN_{H_4}-GR_2$ antes da relaxação vista de \hat{z} , e em (b) vista de \hat{x} .

Considerando a preferência do hidrogênio pelo bifenileno, foram incorporados quatro átomos de hidrogênio na heteroestrutura $BPN-GR_2$ veja Fig. 7. Em seguida, realizou-se uma relaxação total para investigar as alterações na estrutura e nas propriedades eletrônicas do sistema.

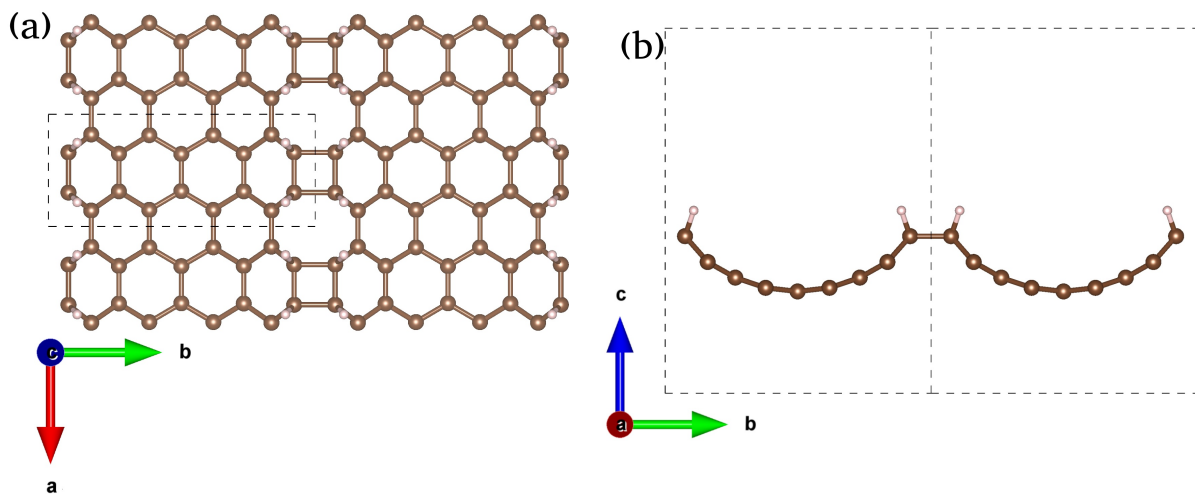


Figura 8 – Em (a) estrutura $BPN_{H_4}-GR_2$ de vista \hat{z} , e em (b) vista de \hat{x} .

É observado na Fig. 8b que a hidrogenação da heteroestrutura resulta em uma curvatura natural ao longo da direção \hat{y} . Esse mesmo procedimento foi aplicado a todas as heteroestruturas representadas na Fig. 4, e todas exibiram essa característica de curvatura em suas estruturas.

Ao realizar a união dos átomos de carbono, ocorre uma hibridização do tipo sp^2 . Isso resulta na formação de ligações σ , provenientes dos estados no mesmo eixo, e ligações π , derivadas dos estados no plano p_z , conforme ilustrado na fig. 9.

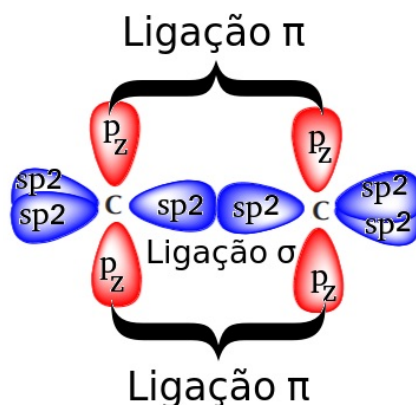


Figura 9 – Esquema da hibridização em ligações de carbono

Após a hidrogenação, os átomos de hidrogênio se associam ao carbono, resultando na ruptura das ligações π . Além disso, a hidrogenação induz uma transição na hibridização, alterando de sp^2 para sp^3 [64, 65].

Ao considerarmos a diferença entre a altura do carbono mais alto e mais baixo, podemos determinar a amplitude da curvatura em cada caso.

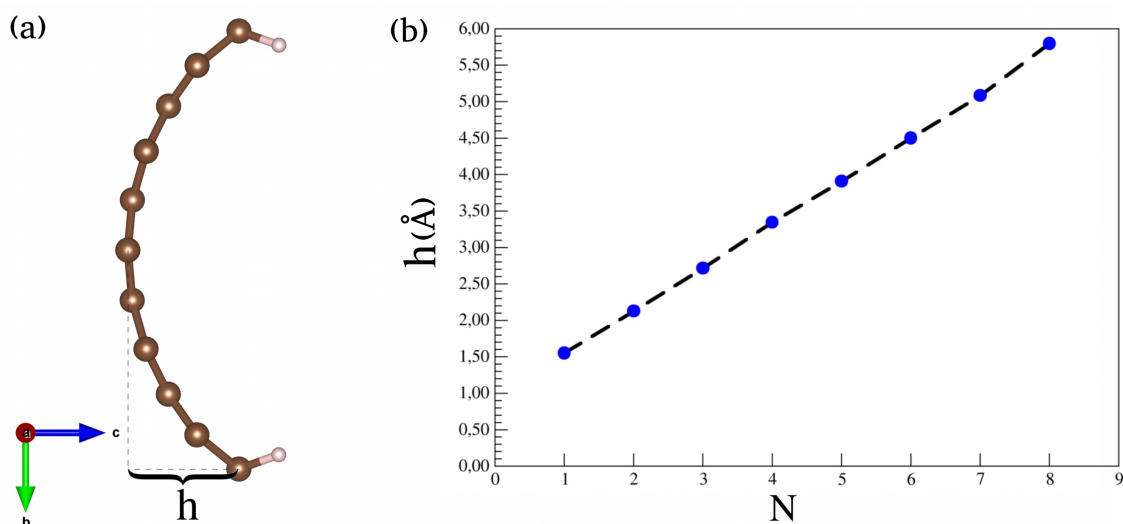


Figura 10 – Em (a), apresentamos a estrutura $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_3$ visualizada na direção \hat{x} , onde h representa a altura da curvatura natural do material. Em (b), plotamos a altura h (Å) em função da quantidade de grafeno combinada com o bifenileno hidrogenado, representada por N .

A fig 9 destaca que, à medida que aumentamos a quantidade de grafeno na heterojunção, a curvatura se intensifica. Essa curvatura é resultante da deformação das ligações π entre os planos, provocada pela hidrogenação [66, 67].

Antes da hidrogenação, verificamos por meio da análise de carga de Bader que o bifenileno recebe cargas do grafeno em algumas heteroestruturas e em outras o grafeno recebe cargas do bifenileno. Agora, examinaremos as alterações nas cargas após a hidrogenação, seguindo a abordagem de comparar a carga atual do material com a carga do bifenileno ligado ao grafeno, que já havia acumulado ou cedido carga antes da adição de hidrogênio.

Tabela 3 – Transferência de carga na região do bifenileno, das estruturas hidrogenadas utilizando a análise de carga DDCE6.

Nomenclatura	$\Delta\rho$ ($\times 10^{13} e/cm^2$)
BPN _{H₄} -GR ₁	-6,2
BPN _{H₄} -GR ₂	-4,9
BPN _{H₄} -GR ₃	-4,0
BPN _{H₄} -GR ₄	-3,5
BPN _{H₄} -GR ₅	-3,1
BPN _{H₄} -GR ₆	-2,7
BPN _{H₄} -GR ₇	-1,7
BPN _{H₄} -GR ₈	-1,7

A análise de carga utilizando DDCE6 foi conduzida examinando todos os átomos da região do bifenileno. Os resultados apresentados na tab. 3 revelam que a região do bifenileno experimentou uma perda líquida de carga em todas as heteroestruturas hidrogenadas, indicada pelos valores negativos de $\Delta\rho$. Indicando uma transferência líquida de carga do bifenileno para o grafeno. Notavelmente, a estrutura BPN_{H₄}-GR₁ demonstrou ser aquela em que o bifenileno perdeu mais carga.

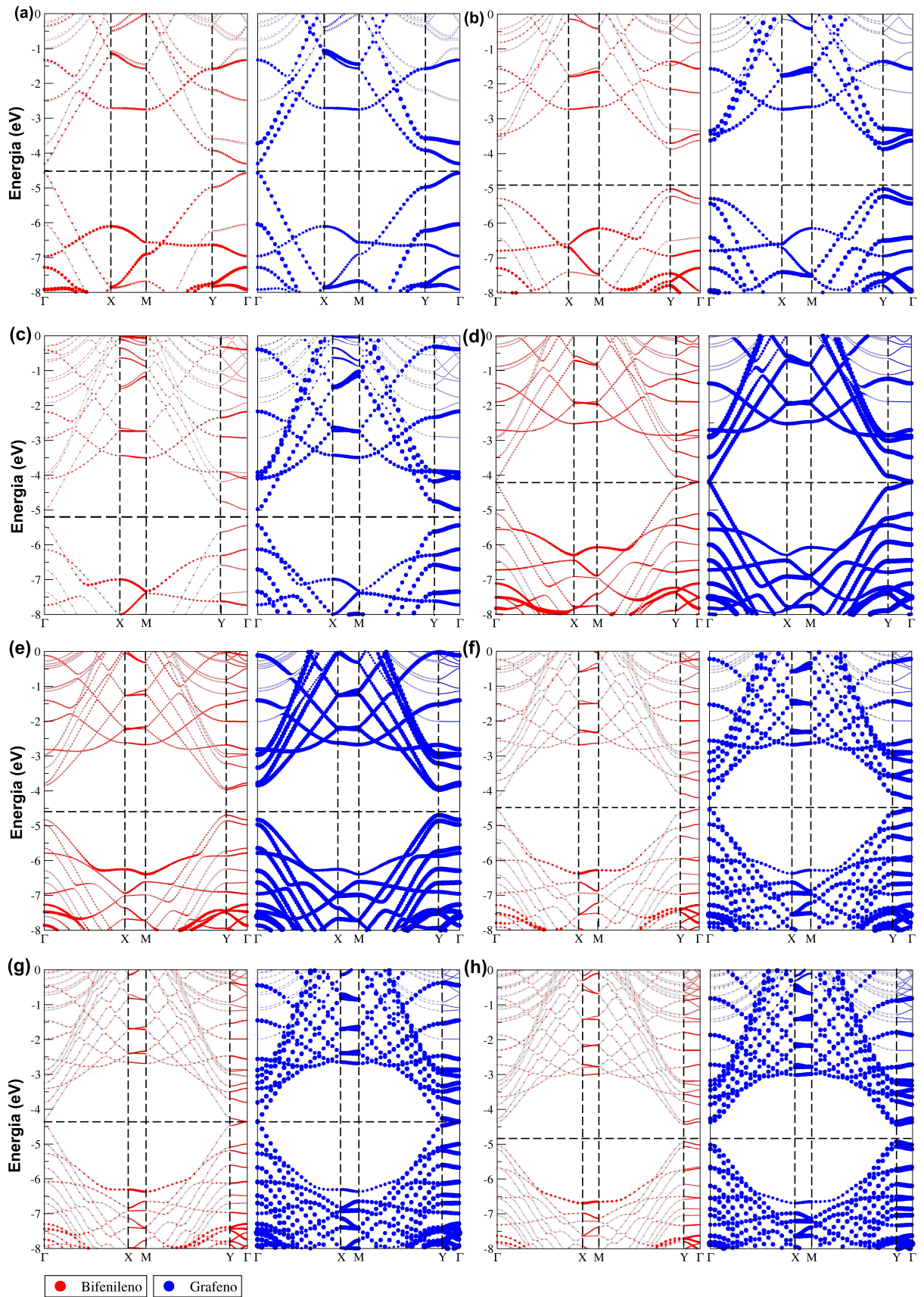


Figura 11 – Estruturas de bandas, sendo (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) referente as heteroestruturas $BPN_{H_4}\text{-GR}_1$, $BPN_{H_4}\text{-GR}_2$, $BPN_{H_4}\text{-GR}_3$, $BPN_{H_4}\text{-GR}_4$, $BPN_{H_4}\text{-GR}_5$, $BPN_{H_4}\text{-GR}_6$, $BPN_{H_4}\text{-GR}_7$ e $BPN_{H_4}\text{-GR}_8$ respectivamente. E em vermelho são os estados do BPN projetados nas bandas, em azul os estados do GR.

Ao analisar a estrutura de bandas, observamos uma transição de fase eletrônica, onde as estruturas, anteriormente condutoras, passaram a exibir propriedades semicondutoras após a hidrogenação, como ilustrado na fig. 11. As referências indicam que o potencial do hidrogênio é responsável pela abertura do gap, sugerindo, ao mesmo tempo, que a origem dessa abertura está associada ao potencial periódico gerado pelo acúmulo de carga em torno do C-H [68, 69].

Todas as estruturas apresentam um gap, mesmo que pequeno, evidenciado em duas regiões distintas: em algumas estruturas no ponto Γ , conforme exemplificado na fig. 11a, e em outras no ponto de alta simetria Y, conforme representado na fig. 11b.

Adicionalmente, na fig. 11, foram plotados os estados eletrônicos do bifenileno (em vermelho) e do grafeno (em azul) para todas as heteroestruturas. Observamos que, na região em torno do nível de Fermi, as contribuições significativas provêm exclusivamente do grafeno em todos os casos. À medida que aumentamos a quantidade de grafeno, a presença de estados do bifenileno na vizinhança do nível de Fermi diminui. A contribuição do grafeno é predominante em toda a faixa de condução e valência. Isso sugere que, ao realizar processos que envolvem perda de cargas, estas serão predominantemente provenientes da região do grafeno, onde ocorreu o acúmulo de cargas.

Tabela 4 – Tabela com os Gaps das estrutura em (eV).

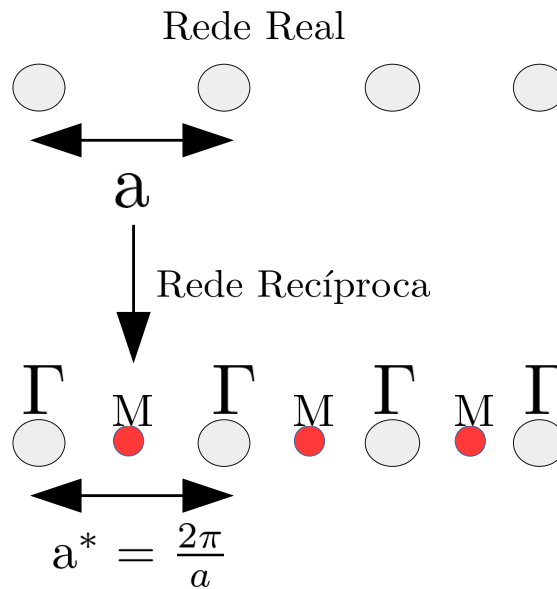
Nomenclatura	Ponto Γ	Ponto Y
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_1$	0,2685	—
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_2$	—	1,1413
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_3$	0,4613	—
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_4$	0,0271	—
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_5$	—	0,7320
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_6$	0,3379	—
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_7$	0,0147	—
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_8$	—	0,5046
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_9$	0,2652	—
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_{10}$	0,0128	—

A heteroestrutura que apresenta o maior gap é a $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_2$, localizado no ponto Y. Por outro lado, no ponto Γ , a estrutura com o maior gap é a heteroestrutura $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_3$. Observamos uma tendência de diminuição do gap à medida que aumentamos a quantidade de grafeno na supercélula, indicando uma transição gradual para um sistema dominado predominantemente pelo grafeno. Esse comportamento reflete a transformação progressiva do material em direção a uma composição cada vez mais rica em grafeno e mais pobre em hidrogênio.

Na Tabela 4, observamos um padrão consistente nas bandas proibidas, evidenciando que, para cada duas vezes a abertura do gap em Γ a próxima abertura do gap ocorre no ponto Y. Isso é claramente ilustrado nas estruturas $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_5$ e $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_8$, que são

antecedidas por duas estruturas que tem gap aberto em Γ . Além disso, notamos outra regularidade, onde no ponto Γ , o gap é maior na primeira estrutura e menor na seguinte, seguido pela ocorrência do gap no ponto Y . Esse padrão se repete, sendo que as duas próximas estruturas apresentam gap no ponto Γ , e assim sucessivamente.

A razão para esse padrão é atribuída à alteração dos pontos de alta simetria na rede recíproca, à medida que a quantidade de grafeno na supercélula é aumentada, resultando conseqüentemente no aumento do parâmetro de rede B .



Se a rede real for duplicada, teremos que o vetor da rede será $2a$, com isso teremos a seguinte rede recíproca:

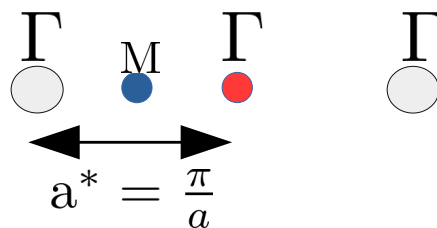


Figura 12 – Ilustração da rede real e rede recíproca. Onde M e Γ são pontos de alta simetria.

Quando ocorre um aumento em um parâmetro da rede real, há uma diminuição correspondente na rede recíproca, devido à sua relação inversamente proporcional. Esse fenômeno resulta na mudança dos pontos de alta simetria na rede recíproca, como ilustrado na fig. 3, onde o ponto M (representado em vermelho) se desloca quando o parâmetro da rede real é aumentado, levando o ponto Γ a coincidir com o ponto M . Como resultado, a localização do gap na tab. 4 varia entre o ponto Γ e o ponto Y , dependendo das condições da rede real e recíproca.

3.4 Força Mecânica e suas Implicações Eletrônicas: Compressão, Estiramento e o Gap.

A aplicação de força no grafeno induz alterações em suas propriedades eletrônicas, incluindo a redução de sua função trabalho e a possível abertura ou quebra do cone de Dirac [70]. Essa resposta à força também é observada no bifenileno. Além disso, materiais bidimensionais podem experimentar modificações em suas propriedades térmicas e elétricas sob a influência de forças externas [71]. Essas mudanças evidenciam a sensibilidade desses materiais a estímulos mecânicos, fornecendo insights valiosos para aplicações em dispositivos eletroeletrônicos e outras tecnologias relacionadas.

Aplicamos forças de compressão e estiramento, alcançando até 20% de variação no parâmetro de rede do estado fundamental para cada heteroestrutura. A aplicação da força foi uniaxial, realizada ao longo da direção \hat{y} . No entanto, é importante observar que nem todas as estruturas suportaram o estiramento de até 20%, levando à quebra de sua periodicidade. Em contrapartida, todas as estruturas resistiram à compressão, mantendo sua integridade estrutural.

Tabela 5 – Parâmetro de rede B das estruturas em seu estado fundamental, juntamente com as energias do gap em (eV) para as estruturas submetidas à compressão (Comp.) e ao estiramento (Est.)

Nomenclatura	Parâmetro de Rede B	Gap (eV)	Gap Comp. Máx.	Gap Est. Máx.
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_1$	08,15 Å	0,27	0,06	0,88
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_2$	10,24 Å	1,14	0,76	0,96
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_3$	12,29 Å	0,46	0,53	0,06
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_4$	14,29 Å	0,03	0,08	0,67
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_5$	16,39 Å	0,73	0,76	0,38
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_6$	18,42 Å	0,33	0,39	0,006
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_7$	20,48 Å	0,01	0,03	0,41
$\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_8$	22,36 Å	0,50	0,52	0,34

As estruturas que não suportaram um estiramento de 20% do seu parâmetro de rede B mais estável foram a $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_1$ e a $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_2$, as quais foram estiradas até 17%. No entanto, todas as outras estruturas foram estiradas até no máximo 20%.

Observou-se que, em alguns casos, o gap das estruturas aumentou quando submetido ao estiramento em comparação com o seu parâmetro de rede no estado fundamental, como é exemplificado pela heteroestrutura $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_1$. O mesmo comportamento ocorre em casos de compressão, como evidenciado pela estrutura $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_5$. Essa constatação indica que a aplicação de forças mecânicas promove alterações tanto na parte estrutural quanto na eletrônica das heteroestruturas.

Como todas as estruturas foram submetidas a processos de compressão e estiramento, assim proporcionando dados sobre a energia do sistema e o parâmetro de rede para cada nível de força aplicado. Essas informações permitem a construção de gráficos para análise e visualização.

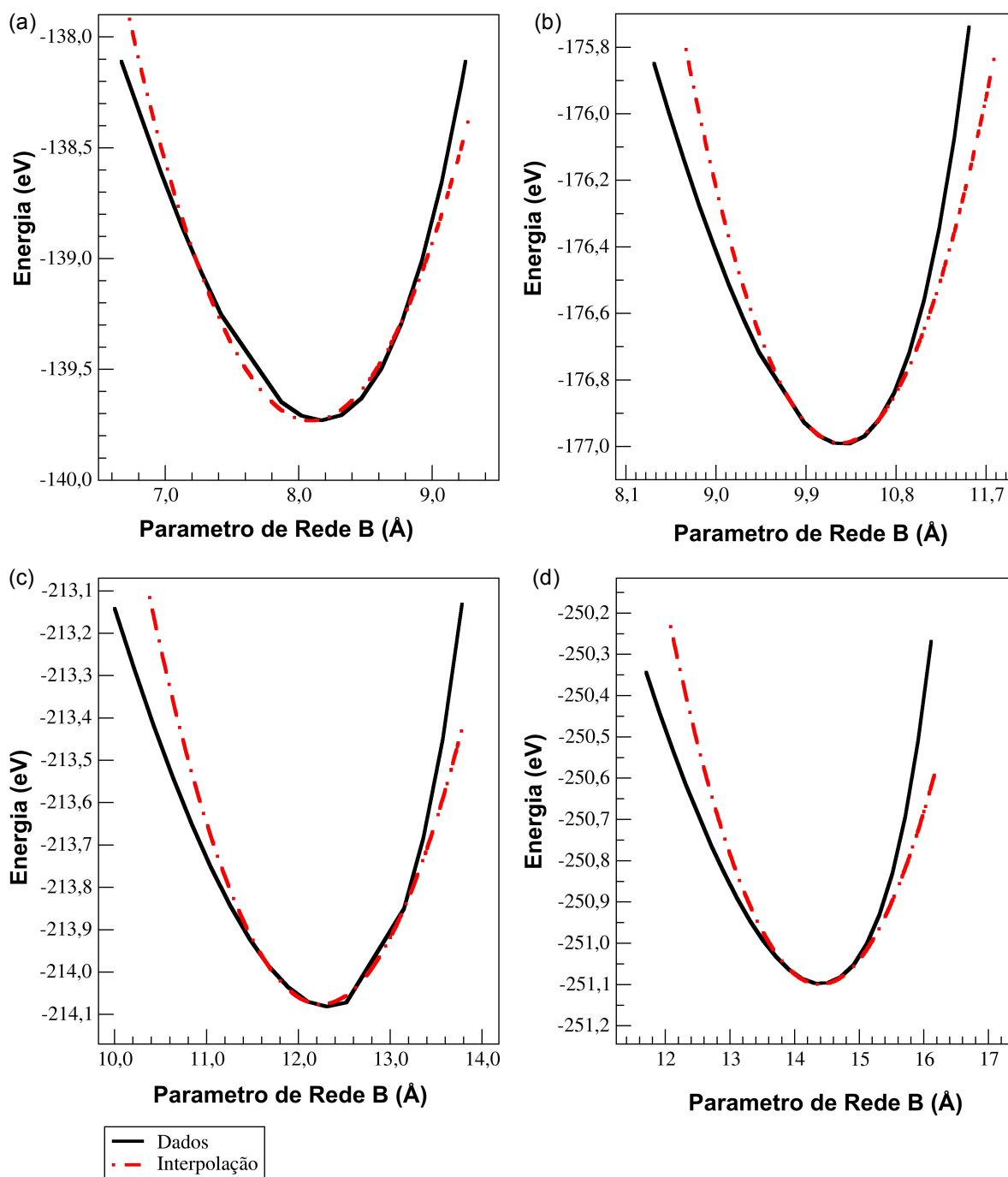


Figura 13 – Energia em função do parâmetro de rede B, sendo (a), (b), (c), (d), referente as heteroestruturas $BPN_{H_4}-GR_1$, $BPN_{H_4}-GR_2$, $BPN_{H_4}-GR_3$ e $BPN_{H_4}-GR_4$ respectivamente.

Na fig. 13, apresentamos quatro gráficos, embora a análise tenha sido realizada para todas as estruturas. Optou-se por exibir essa quantidade para facilitar a visualização e

reduzir a sobrecarga de informações, uma vez que em todos os gráficos é possível observar o comportamento parabólico da energia.

Realizou-se uma interpolação quadrática para obter uma função que descreve o comportamento da energia em relação ao parâmetro de rede. A interpolação está representada pelas linhas pontilhadas vermelhas na Figura 13. Dessa forma, as funções obtidas são as seguintes:

$$U_1(y) = 0,97y^2 - 15,78y - 75,85 \quad (3.3)$$

$$U_2(y) = 0,49y^2 - 10,12y - 125,15 \quad (3.4)$$

$$U_3(y) = 0,28y^2 - 6,76y - 172,68 \quad (3.5)$$

$$U_4(y) = 0,16y^2 - 4,68y - 217,51 \quad (3.6)$$

$$U_5(y) = 0,10y^2 - 3,45y - 259,70 \quad (3.7)$$

$$U_6(y) = 0,07y^2 - 2,59y - 301,16 \quad (3.8)$$

$$U_7(y) = 0,06y^2 - 2,48y - 336,62 \quad (3.9)$$

$$U_8(y) = 0,04y^2 - 1,74y - 379,51 \quad (3.10)$$

Os índices numéricos presentes nas equações de energia correspondem à quantidade GR na heteroestrutura. Essa notação facilita a identificação da estrutura específica representada pela função. Por exemplo, U_1 representa a heteroestrutura $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_1$, e assim por diante.

Se houver uma força conservativa relacionada às energias mencionadas acima, é possível expressar a força como uma função do parâmetro de rede por meio de uma relação simples.

$$\mathbf{F} = -\nabla U \quad (3.11)$$

Ao analisar as forças obtidas, é crucial verificar se elas são conservativas, sendo necessário que as forças atendam a duas condições. (i) A força \mathbf{F} deve depender apenas da posição \mathbf{r} da partícula (e não da velocidade, tempo ou qualquer outra variável). (ii) Para quaisquer dois pontos 1 e 2, o trabalho $W(1 \rightarrow 2)$ realizado pela força \mathbf{F} deve ser o mesmo para todos os caminhos entre 1 e 2 [72].

A primeira condição é satisfeita, pois, todas as forças dependerão somente da "posição", que no nosso caso é um parametro de rede. Já para a segunda condição, teremos que testar, e calcular o trabalho realizado, para isso vamos deduzir uma expressão para o trabalho realizado por \mathbf{F} .

Considerando \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 como quaisquer dois pontos, e \mathbf{r}_0 como o ponto de referência no qual U é zero, temos:

$$W(\mathbf{r}_0 \rightarrow \mathbf{r}_2) = W(\mathbf{r}_0 \rightarrow \mathbf{r}_1) + W(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2) \quad (3.12)$$

logo,

$$W(\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2) = W(\mathbf{r}_0 \rightarrow \mathbf{r}_2) - W(\mathbf{r}_0 \rightarrow \mathbf{r}_1) \quad (3.13)$$

Com base nessas relações, foi possível verificar que o trabalho realizado entre quaisquer dois pontos é o mesmo para todos os caminhos entre os dois pontos, atendendo à segunda condição.

Outra forma simples de justificar a conservação da força é observar que os resultados da energia do sistema são consistentes e bem definidos, indicando a ausência de perda de energia no sistema. Além disso, não há outras forças dissipativas associadas a essa energia, como a força de atrito, que age de forma contrária ao movimento e, portanto, não é uma força conservativa. Um teste adicional que realizamos para verificar a inexistência de perda de energia no sistema foi analisar a estrutura $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_1$ com um parâmetro de rede inicial de 6,67 Å e final de 7,72 Å. Ao escolher um parâmetro de rede intermediário entre esses valores, que foi de 7 Å, verificamos se existe uma força conservativa relacionada às energias desse sistema. De acordo com o princípio da conservação da energia, a energia necessária para percorrer o intervalo de 6,67 Å a 7,72 Å deve ser igual à soma das energias para percorrer os intervalos de 6,67 Å a 7 Å e de 7 Å a 7,72 Å. Essa condição foi confirmada, indicando a inexistência de perda de energia ao longo do caminho.

Realizamos uma verificação do erro percentual das equações de força. Para isso, determinamos o parâmetro de rede no qual a força é zero e, ao comparar com os resultados obtidos nos cálculos, observamos que o maior erro percentual não ultrapassou 0,82% para todas as forças.

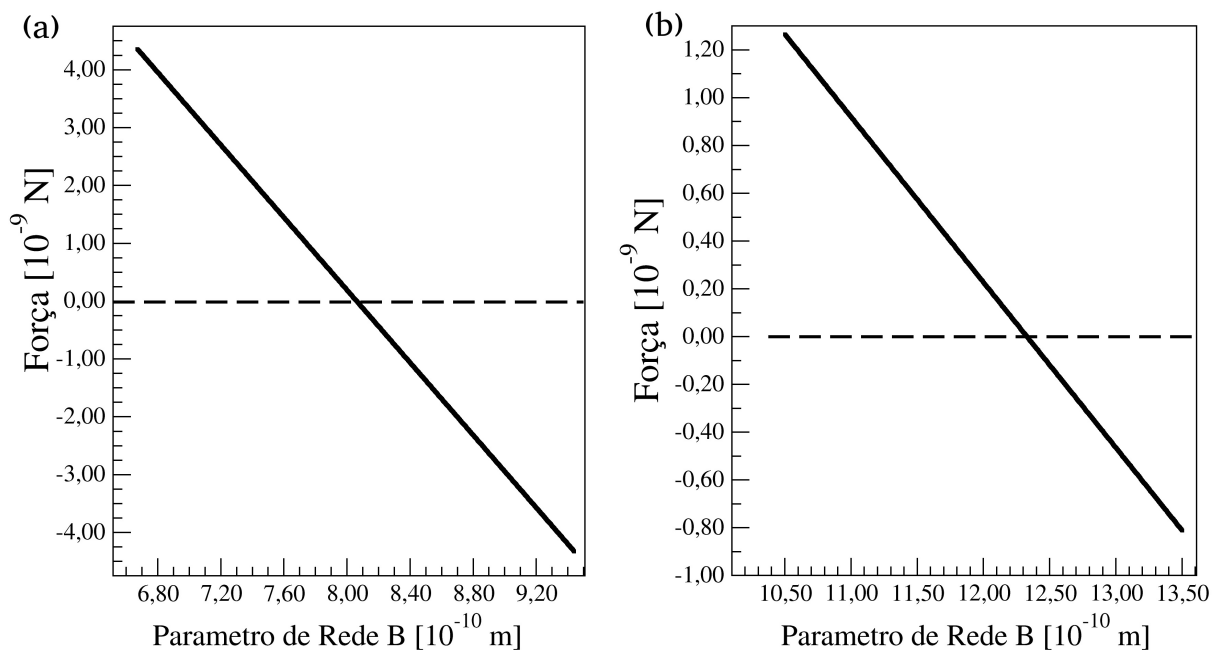


Figura 14 – Comportamento da força em função do parâmetro de rede, sendo (a) e (b) referente as heteroestruturas $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_1$ e $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_3$ respectivamente.

Foi plotado o gráfico da força em função do parâmetro de rede para essas duas estruturas, pois as outras possuem o mesmo comportamento linear.

Os gráficos na fig. 14 mostram as forças expressas em unidades de Nano Newton. Para alcançar essa escala, aplicamos as funções de força, substituímos os parâmetros de rede e obtivemos os valores estimados para cada parâmetro. No entanto, a unidade resultante inicial estava em desacordo com as convenções desejadas, pois a função de energia utilizada para derivar a força estava originalmente em $[eV/\text{Å}]$. A fim de corrigir essa discrepância, multiplicamos a força por $1,60 \times 10^{-9} \text{J.Å}/eV.m$, resultando em uma ordem de grandeza da força em $\mathbf{F} = 10^{-9} \text{J/m}$. Vale ressaltar que $J/m = N$, assegurando a consistência com a referência [73].

Ao analisar a fig. 14, é evidente que a força necessária para deformar ou curvar a estrutura na fig. 14a é maior do que na figura 14b. Para investigar se essa diferença está relacionada à diminuição do módulo de Young, consideramos que estudos anteriores demonstraram que defeitos no grafeno podem diminuir o módulo de Young [74, 75].

O módulo de Young é uma propriedade física que caracteriza a rigidez de um material sob uma deformação axial, isto é, quando uma força é aplicada na direção do comprimento do material. Em termos simples, ele quantifica a capacidade de um material resistir à deformação quando sujeito a uma tensão uniaxial. Quanto maior o módulo de Young de um material, mais rígido ele é e mais resistente será à deformação. Essa propriedade é intrínseca a cada material [76, 77].

Para calcular essa propriedade, adotaremos a mesma abordagem utilizada por Guéryel et al. (2013) [78], em que empregamos a seguinte equação:

$$Y = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F/A_0}{\Delta L/L_0} \quad (3.14)$$

onde F representa a força necessária para alterar o parâmetro de rede, A_0 é a área antes da aplicação da força, ΔL denota o alongamento relativo e L_0 é o comprimento original.

Observamos que os módulos de Young são de 0,07 TPa e 0,02 TPa para as heteroestruturas $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_1$ e $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_3$, respectivamente. A diminuição do módulo de Young à medida que aumentamos a quantidade de grafeno nas heteroestruturas hidrogenadas justifica a observação da redução da força, como ilustrado na fig. 14.

3.5 Modulação Janus: Impacto do Estiramento e Compressão na Diferença de Potencial e Campo Elétrico Intrínseco

As estruturas Janus, nomeadas em homenagem ao antigo deus romano de duas faces, Janus, são compostas por duas hemiestruturas distintas, cada uma com composição e funcionalidades diferentes. Nos últimos anos, houve uma considerável quantidade de

pesquisas dedicadas a essas estruturas Janus devido às suas propriedades intrigantes e às possíveis aplicações promissoras desses materiais de formato peculiar [79].

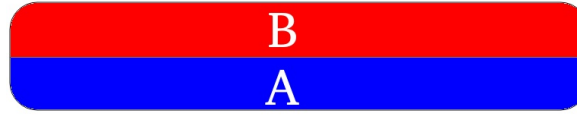


Figura 15 – Uma representação ilustrativa de uma conformação típica de estrutura Janus.

Conforme evidenciado na fig. 15, as estruturas Janus são caracterizadas por possuir duas fases, representando duas estruturas distintas. No contexto das nossas estruturas, essa caracterização decorre não apenas da presença de duas estruturas diferentes, mas também da presença de duas espécies de átomos, nomeadamente, hidrogênio e carbono. Além disso, observamos uma diferença de potencial ao longo da direção \hat{z} em nosso material, uma característica típica de materiais Janus, resultante da distribuição de carga associada às duas fases presentes.

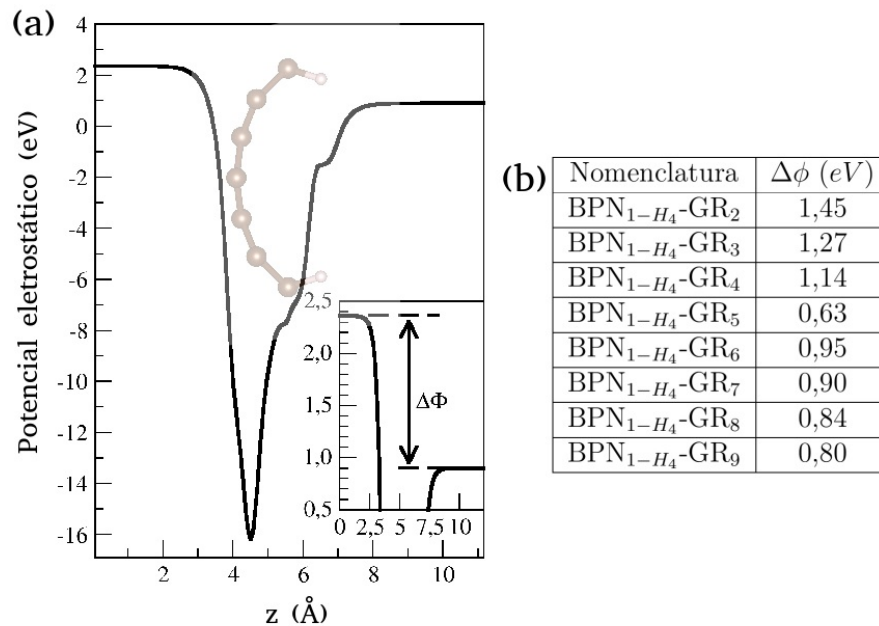


Figura 16 – Em (a), é apresentado o comportamento do potencial eletrostático em relação à direção \hat{z} . Uma aproximação é destacada, evidenciando a diferença de potencial $\Delta\phi$. Em (b), uma tabela exibe as diferenças de potencial para todas as estruturas em seu estado fundamental.

Para obter o gráfico do potencial eletrostático em função de \hat{z} , foi utilizado o software Vaspkit, que realiza uma média no plano XY em cada intervalo NZ, onde NZ representa a varredura discreta ao longo do eixo Z. O programa lê o arquivo contendo o potencial eletrostático, o qual é a soma do potencial iônico proveniente dos pseudopotenciais e do potencial de Hartree. A equação que descreve o potencial eletrostático é:

$$V_{ele}(\mathbf{r}) = V_{ionico}(\mathbf{r}) + V_{hartree}(\mathbf{r}) = V_{ionico}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.15)$$

Ao analisar o potencial eletrostático na direção \hat{z} , observamos a presença de uma diferença de potencial na estrutura, conforme evidenciado na fig. 16(a). Essa diferença é uma propriedade intrínseca do material, atribuída à sua curvatura. Além disso, na fig. 16(b), percebemos que a diferença de potencial diminui à medida que adicionamos grafeno à estrutura.

Se a diferença de potencial é causada pelos efeitos de curvatura e podemos controlar a curvatura por meio da aplicação de força, então, podemos controlar a diferença de potencial. No entanto, nosso principal interesse é manipular o campo elétrico resultante dessa diferença de potencial, uma vez que existe uma relação entre o campo elétrico e a diferença de potencial, como pode ser observado por:

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi = -\frac{\Delta\phi}{\Delta Z}, \quad (3.16)$$

Aqui ΔZ é a distancia em Z entre o átomo de carbono mais alto e o mais baixo, sendo que esse valor vai variando a medida que pressionamos e estiramos as estruturas.

Conforme ilustrado na fig. 17, a estrutura que apresenta o maior campo elétrico é a BPN_{H4}-GR₁. Além disso, observa-se um comportamento semelhante em todas as estruturas, onde o campo elétrico diminui à medida que aplicamos forças de compressão. Isso ocorre porque, durante a compressão, aumentamos o valor de ΔZ , que é inversamente proporcional ao campo elétrico. Adicionalmente, observa-se que a orientação do campo elétrico está na direção $-\hat{z}$.

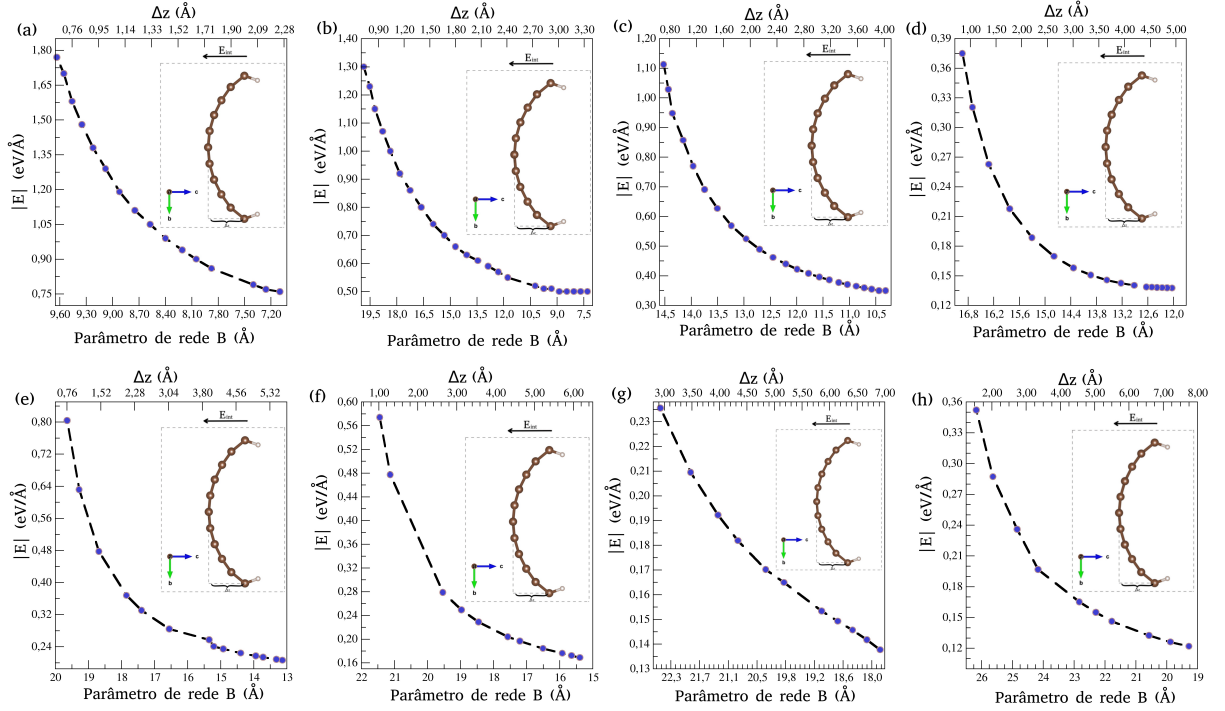


Figura 17 – Comportamento do campo elétrico intrínseco, sendo (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) referente as heteroestruturas $BPN_{H_4}-GR_2$, $BPN_{H_4}-GR_3$, $BPN_{H_4}-GR_4$, $BPN_{H_4}-GR_5$, $BPN_{H_4}-GR_6$, $BPN_{H_4}-GR_7$, $BPN_{H_4}-GR_8$ e $BPN_{H_4}-GR_9$ respectivamente

Recentemente, as partículas Janus têm suscitado considerável atenção como sistemas eficazes para administração de medicamentos particulados. Essas partículas têm a capacidade única de acomodar dois agentes farmacêuticos opostos, projetados em nível molecular para alcançar melhor afinidade com o alvo desejado [80]. Além disso, as nanopartículas Janus oferecem aplicações na fabricação de materiais condutores, permitindo ajustes na resistência e polaridade da superfície. A modificação do tamanho relativo e proporção das partículas pode melhorar a condutividade do material e reduzir a polaridade total da superfície [81]. Adicionalmente, o campo elétrico interno intrínseco dos materiais Janus apresenta potencial para aprimorar a dissociação do exciton, atuando como um impulsor para quebrar pares excitônicos e promover uma eficiente separação elétron-buraco em reações fotocatalíticas [82].

O campo elétrico intrínseco provoca a segregação espacial dos elétrons e buracos fotogerados, direcionando-os para movimentos opostos e, por conseguinte, estendendo sua vida útil. Sob essa perspectiva, um campo elétrico mais intenso é mais propício para reações catalíticas [83].

3.6 Heteroestruturas Sobre o Grafeno

Vamos introduzir uma nomenclatura diferenciada para abordar essa estrutura com empilhamento, denominada como $(BPN_{H_4}-GR_j)/GR_n$, onde n representa números reais

e positivos, indicando a quantidade de grafeno na folha. Essa nomenclatura visa evitar confusões, permitindo uma distinção clara, por exemplo, do grafeno localizado abaixo da heteroestrutura, identificado como $1/\text{GR}_n$.

Realizamos empilhamentos das heteroestruturas com folhas de grafeno, testando as conformações AA e AB. Observamos que o empilhamento AB é o mais estável, apresentando uma diferença de energia em torno de 50 meV para todos os casos.

O objetivo desta etapa foi investigar o encaixe adequado de heteroestruturas com quantidades de grafeno periódico. Consideramos diferentes quantidades de grafeno em uma única folha, buscando identificar qual heteroestrutura apresentava um parâmetro de rede B semelhante ao da folha de grafeno. Por exemplo, observamos que uma folha contendo três grafenos possui um parâmetro de rede B semelhante ao da heteroestrutura $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_1$, quando esta última está sob compressão de 9,46%. Além disso, utilizamos outras heteroestruturas, como $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_3$ e $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_5$.

No contexto dessas análises, a folha de grafeno não foi submetida a compressão ou estiramento, uma vez que o foco era investigar como esse empilhamento afeta as propriedades do grafeno, especialmente se haveria transferência de carga. Após o empilhamento, incluímos a interação de Van der Waals nos cálculos. Posteriormente, estabelecemos uma relaxação estrutural para investigar o comportamento das estruturas empilhadas e constatamos que essas estruturas mantiveram uma distância média em torno de 3 Å.

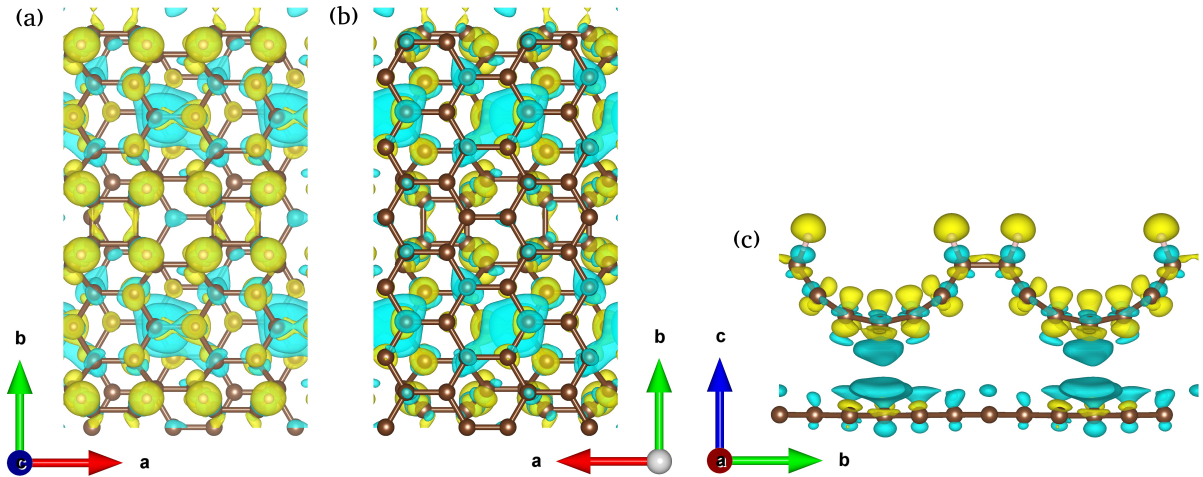


Figura 19 – Utilizando uma isosurface de $9 \times 10^{-5} \frac{e^-}{\text{Å}^3}$ temos em (a), (b) e (c) a estrutura $(\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_1)/\text{GR}_3$ vista de \hat{z} , $-\hat{z}$ e \hat{x} .

A fig. 19 indica que a estrutura $1/\text{GR}_3$ sofreu uma perda de cargas, destacada em azul na fig. 19c. Essa perda resulta em uma região na folha de grafeno com uma deficiência de carga. Para uma avaliação mais detalhada da transferência de carga, conduzimos a análise por carga de Bader.

A análise de Bader revelou uma transferência líquida de carga de aproximadamente $-0,15 \times 10^{13} \frac{e^-}{\text{cm}^2}$ da folha de grafeno para a heteroestrutura. No entanto, esse fenômeno

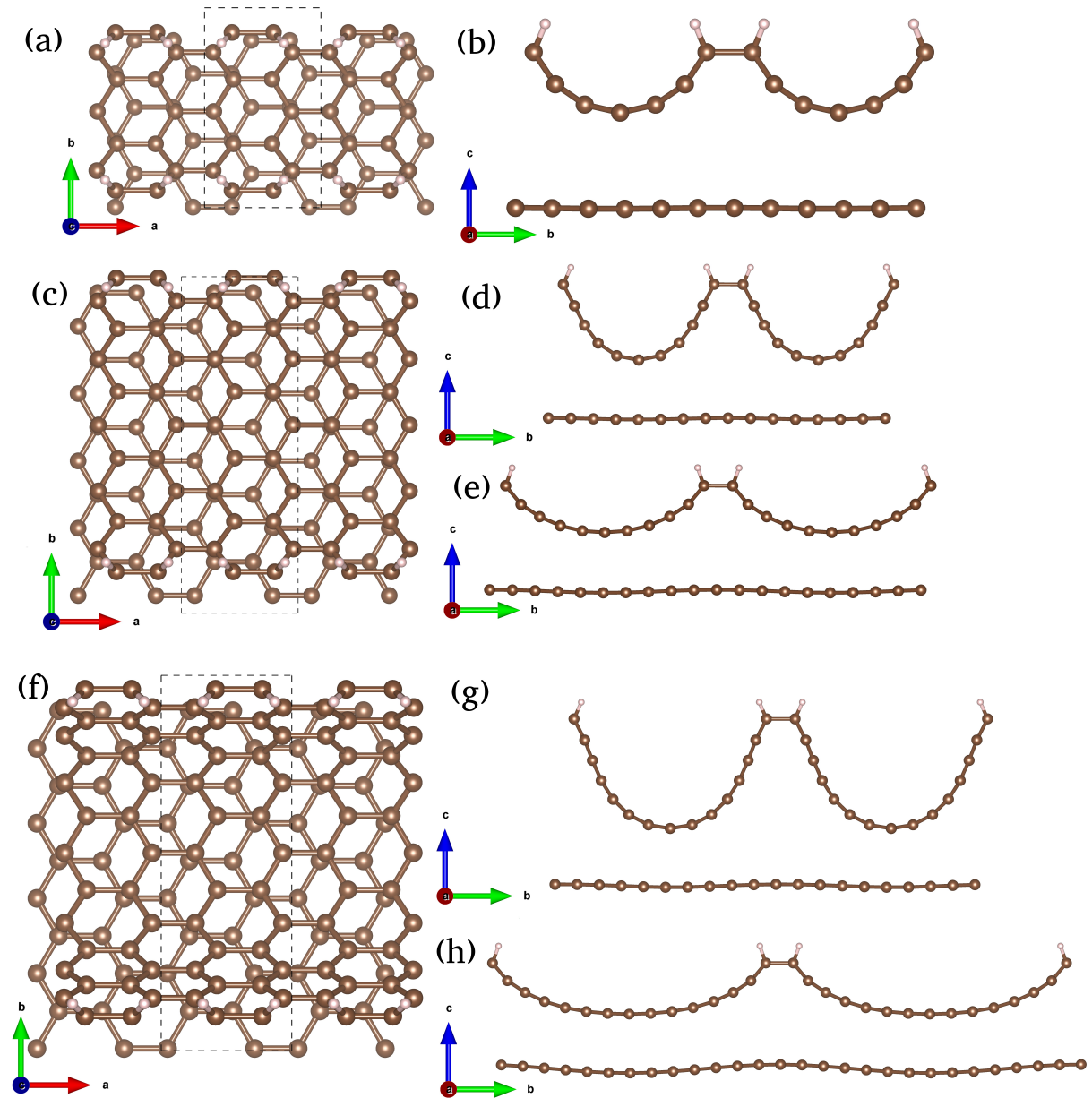


Figura 18 – Em (a) e (b), temos a estrutura $(\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_1)/\text{GR}_3$, com a heteroestrutura $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_1$ sob compressão de 9,46% do seu parâmetro de rede B em relação ao estado fundamental. Em (c), (d) e (e), encontramos a estrutura $(\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_3)/\text{GR}_5$, onde a heteroestrutura $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_3$ está estirada em menos de 1% de seu parâmetro de rede B mais estável em (c) e (e), enquanto em (d) a heteroestrutura sofre uma compressão de 20% de seu parâmetro de rede B do estado fundamental. Finalmente, em (f), (g) e (h), observamos a estrutura $(\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_5)/\text{GR}_5$, com a heteroestrutura $\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_5$ sob pressão de 25% de seu parâmetro de rede B mais estável em (f) e (g), e em (h) a heteroestrutura experimenta um estiramento de 5% de seu parâmetro de rede B em relação ao estado fundamental.

não foi observado nos outros empilhamentos; em vez disso, constatou-se uma realocação das cargas na folha de grafeno devido à presença da heteroestrutura.

Realizamos uma análise adicional nos empilhamentos considerando o efeito de um campo elétrico externo aplicado em duas direções distintas: $+\hat{z}$ e $-\hat{z}$.

Utilizamos valores diferentes para o módulo do campo elétrico. Após a aplicação do campo elétrico, conduzimos as mesmas análises anteriores, da avaliação da carga de Bader e a análise da diferença de carga.

Ao analisar a fig. 20, observa-se que a região do $1/GR$ adquire carga quando o campo elétrico é positivo, enquanto perde carga quando o campo elétrico é negativo. Isso resulta na formação de uma superfície com propensão tanto a ceder quanto a receber cargas. A capacidade de controlar o campo elétrico proporciona um meio eficaz de regular a quantidade de carga transferida, conferindo à folha de grafeno aplicações versáteis. Essa capacidade de ajuste do comportamento eletrônico da folha de grafeno torna-se particularmente relevante em aplicações onde a modulação precisa das propriedades elétricas é desejada.

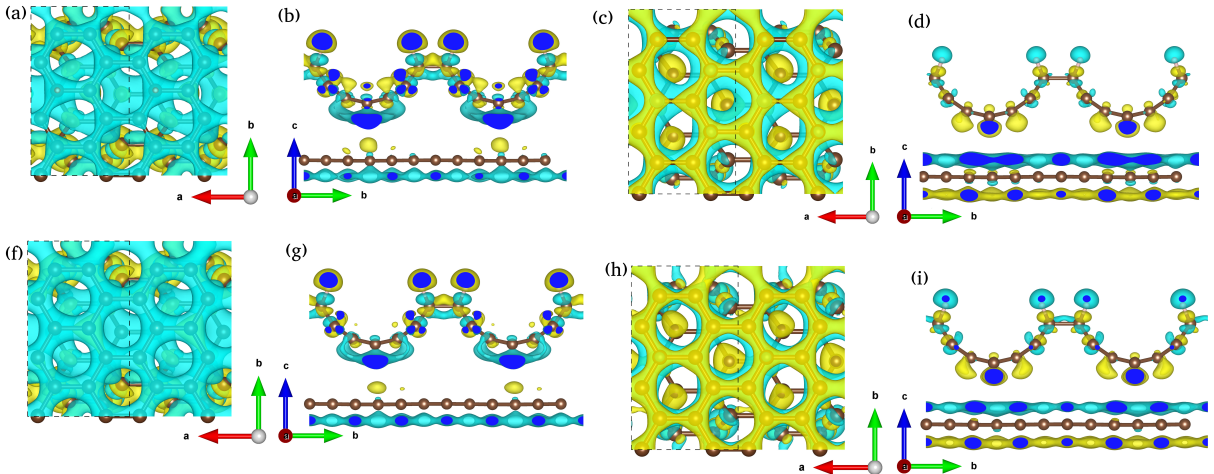


Figura 20 – Diferença de carga na estrutura $(BPN_{H_4}-GR_1)/GR_3$ após a aplicação de um campo elétrico externo é ilustrada de (a) a (i). Utilizamos isosuperfícies de $1,5 \times 10^{-4} \frac{e^-}{\text{Å}^3}$ para visualização das alterações de carga de (a) a (d) e de $3,5 \times 10^{-4} \frac{e^-}{\text{Å}^3}$ em (f) a (i). O campo elétrico externo aplicado foi de $-0,25 \text{ eV/Å}$ em (a) e (b), e de $0,25 \text{ eV/Å}$ em (c) e (d). Em relação à (f) e (g), utilizamos um campo de $-0,50 \text{ eV/Å}$, enquanto em (h) e (i) empregamos um campo de $0,50 \text{ eV/Å}$.

Os demais empilhamentos apresentaram um comportamento análogo, com variações apenas na quantidade de carga transferida. Mesmo diante das alterações na quantidade de grafeno na folha e na curvatura da heteroestrutura devido à força aplicada, observou-se uma consistência no padrão de a região do $1/GR$ adquirir carga em campos elétricos positivos e perdê-la em campos elétricos negativos.

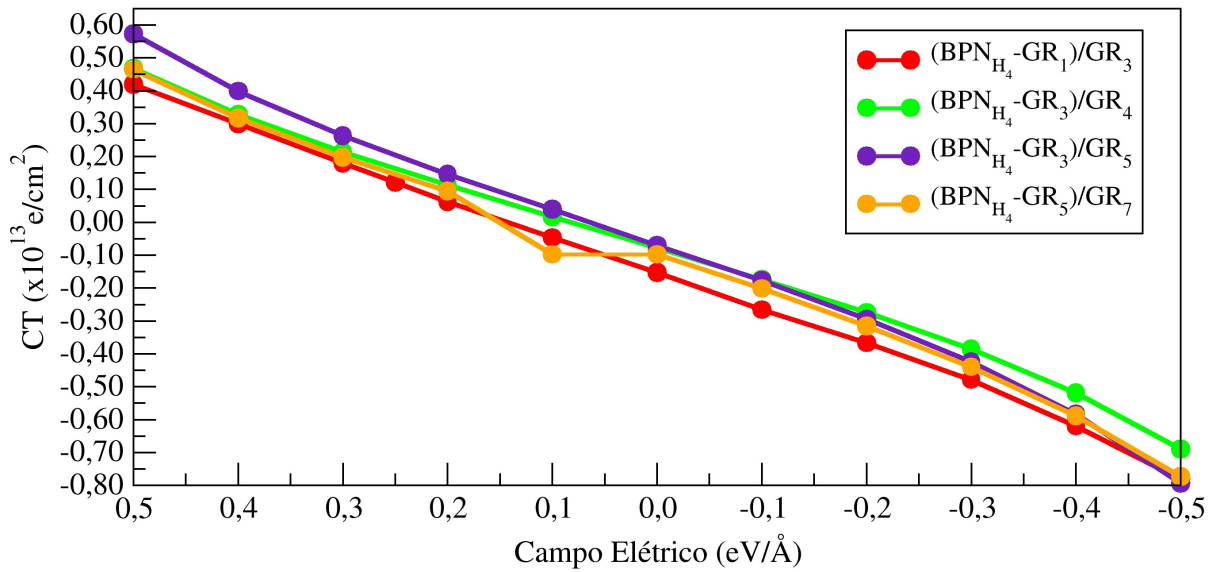


Figura 21 – Transferência de carga (CT) em função do campo elétrico externo aplicado as estruturas $(\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_1)/\text{GR}_3$, $(\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_3)/\text{GR}_4$, $(\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_3)/\text{GR}_5$ e $(\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_5)/\text{GR}_7$. Vale ressaltar que a análise está sendo feita para a estrutura $1/\text{GR}$, ou seja, o quanto o $1/\text{GR}_n$ ganhou ou perdeu de carga ao aplicar campo elétrico externo no empilhamento.

A aplicação de campo elétrico nos empilhamentos resulta em uma transferência de carga, onde o módulo e a direção do campo influenciam na quantidade de carga que o $1/\text{GR}$ ganha ou perde. Essa observação possibilita o controle preciso da quantidade de carga no $1/\text{GR}$. É importante destacar que mesmo sem a presença de um campo elétrico externo, a estrutura $(\text{BPN}_{H_4}\text{-GR}_1)/\text{GR}_3$ exibe transferência de carga, com o $1/\text{GR}_3$ perdendo cargas.

4 Conclusões

A investigação de materiais bidimensionais (2D) com propriedades eletrônicas ajustáveis tem sido um ponto central na pesquisa científica atual [84]. Dentro desse contexto, as heteroestruturas formadas por grafeno e bifenileno emergem como promissoras devido às suas propriedades singulares. Esta dissertação proporcionou uma análise das propriedades eletrônicas dessas heteroestruturas com hidrogênio, com foco especial nos efeitos da deformação mecânica e do empilhamento com folhas de grafeno.

Inicialmente, exploramos uma heterojunção lateral entre grafeno e bifenileno, examinando suas estruturas de bandas e transferência de carga. Observamos uma transferência de carga do bifenileno para o grafeno. Em seguida, procedemos com a hidrogenação das estruturas, concluindo que o hidrogênio tende a preferir a região do BPN, resultando em uma transição na fase eletrônica das estruturas, de condutores para semicondutores devido ao efeito da ligação C-H, também teve transição entre as hibridizações, de sp^2 para sp^3 . É importante destacar que, durante o processo de hidrogenação, observamos novamente que a região do BPN perdeu cargas na hidrogenação. Pressupomos que esse fenômeno possa ser atribuído aos efeitos da curvatura. Após a hidrogenação da heteroestrutura e subsequente relaxação total, a estrutura revela uma curvatura, sendo esta curvatura periódica ao longo da direção \hat{y} e supomos que a curvatura seja devido à deformação na ligação π . Essa característica morfológica pode influenciar significativamente a distribuição de carga entre as estruturas, sugerindo uma correlação entre a curvatura resultante e o processo de transferência de carga observado.

Investigamos também o comportamento das bandas eletrônicas das heteroestruturas hidrogenadas sob deformação mecânica, observamos padrões nos gaps, indicando que para valores de grafeno na célula que são múltiplos de três, a abertura do gap ocorre no ponto Y. Ademais, identificamos uma sequência cíclica de aberturas de gap nos pontos Γ e Y, sugerindo um padrão nas propriedades eletrônicas. Além disso, ao realizar compressão e estiramento de até 20% nos parâmetros de rede B mais estável das heteroestruturas hidrogenadas, observamos variações nas energias dos gaps, aumentando e diminuindo a depender da força. Podemos assim controlar o gap, por meio da força aplicada nas estruturas.

Realizamos a análise do potencial eletrostático na direção $-\hat{z}$ das heteroestruturas hidrogenadas, confirmando a presença de uma diferença de potencial e, conseqüentemente, a existência de um campo elétrico intrínseco direcionado ao longo de $-\hat{z}$. Ao submeter as estruturas a forças de estiramento e compressão, evidenciamos a capacidade de controlar o campo elétrico intrínseco resultante.

Exploramos o empilhamento das heteroestruturas com folhas de grafeno, destacando o empilhamento AB como o mais estável. A análise das estruturas empilhadas revelou

que a transferência de carga não é inerente ao empilhamento, mas sim uma realocação das cargas na folha de grafeno devido à presença da heteroestrutura. A análise por carga de Bader confirmou essa realocação, evidenciando a ausência de transferência líquida de carga entre os componentes, com exceção do empilhamento $(\text{BPN}_{1-H_4}\text{-GR}_1)/\text{GR}_3$, que apresentou uma transferência de $-0,152829 \times 10^{13} \frac{e^-}{\text{cm}^2}$ da região do $1/\text{GR}_n$.

Além disso, exploramos o efeito de um campo elétrico externo nas estruturas empilhadas, observando uma transferência de carga controlável. A aplicação de campos elétricos positivos ou negativos resultou em ganho ou perda de carga na região do $1/\text{GR}$, proporcionando controle sobre as propriedades eletrônicas.

Em síntese, evidenciamos a capacidade de controlar as propriedades eletrônicas e estruturais das heteroestruturas por meio da aplicação de forças mecânicas, conferindo-lhes versatilidade. A presença de curvatura resulta em uma estrutura janus, apresentando duas fases distintas e proporcionando diversas aplicações. O empilhamento dessas heteroestruturas com folhas de grafeno, associado à aplicação de um campo elétrico externo, destaca-se como uma estratégia eficaz para criar regiões na folha de grafeno propensas a receber ou doar carga, tornando-as promissoras como substratos para dispositivos inovadores. Adicionalmente, ressaltamos a viabilidade de controlar o ganho e perda de carga nas folhas de grafeno, abrindo novas perspectivas para aplicações avançadas em dispositivos eletrônicos.

Referências

- 1 SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, Elsevier BV, v. 49, n. 2, p. 299–312, ago. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010>>.
- 2 KAHN, A. Fermi level, work function and vacuum level. *Materials Horizons*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 3, n. 1, p. 7–10, 2016. ISSN 2051-6355. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/c5mh00160a>>.
- 3 NOVOSELOV, K. S. et al. A roadmap for graphene. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 490, n. 7419, p. 192–200, out. 2012. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature11458>>.
- 4 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 3, p. 183–191, mar. 2007. ISSN 1476-4660. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>>.
- 5 BABAR, Z. U. D. et al. Two dimensional heterostructures for optoelectronics: Current status and future perspective. *Molecules*, MDPI AG, v. 28, n. 5, p. 2275, fev. 2023. ISSN 1420-3049. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/molecules28052275>>.
- 6 NIU, T.; LI, A. From two-dimensional materials to heterostructures. *Progress in Surface Science*, Elsevier BV, v. 90, n. 1, p. 21–45, fev. 2015. ISSN 0079-6816. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.11.001>>.
- 7 NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, jul. 2005. ISSN 1091-6490. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0502848102>>.
- 8 OBRAZTSOVA, E.; RYBIN, M.; OBRAZTSOV, P. Optical properties of graphene. In: _____. *Graphene*. Elsevier, 2021. p. 133–142. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-102848-3.00006-2>>.
- 9 HAAG, D.; KUNG, H. H. Metal free graphene based catalysts: A review. *Topics in Catalysis*, Springer Science and Business Media LLC, v. 57, n. 6–9, p. 762–773, nov. 2013. ISSN 1572-9028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11244-013-0233-9>>.
- 10 BONACCORSO, F. et al. Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 4, n. 9, p. 611–622, ago. 2010. ISSN 1749-4893. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2010.186>>.
- 11 TODA, F.; GARRATT, P. Four-membered ring compounds containing bis(methylene)cyclobutene or tetrakis(methylene)cyclobutane moieties. benzocyclobutadiene, benzodicyclobutadiene, biphenylene, and related compounds. *Chemical Reviews*, American Chemical Society (ACS), v. 92, n. 8, p. 1685–1707, dez. 1992. ISSN 1520-6890. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cr00016a001>>.

- 12 FAWCETT, J. K.; TROTTER, J. A refinement of the structure of biphenylene. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 20, n. 1, p. 87–93, jan. 1966. ISSN 0365-110X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X66000161>>.
- 13 FAN, Q. et al. Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 372, n. 6544, p. 852–856, maio 2021. ISSN 1095-9203. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/science.abg4509>>.
- 14 NOVOSELOV, K. S. et al. 2d materials and van der waals heterostructures. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 353, n. 6298, jul. 2016. ISSN 1095-9203. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/science.aac9439>>.
- 15 HUDSPETH, M. A. et al. Electronic properties of the biphenylene sheet and its one-dimensional derivatives. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 4, n. 8, p. 4565–4570, jul. 2010. ISSN 1936-086X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nn100758h>>.
- 16 LOTHROP, W. C. Biphenylene. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 63, n. 5, p. 1187–1191, maio 1941. ISSN 1520-5126. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja01850a007>>.
- 17 LEENAERTS, O.; PARTOENS, B.; PEETERS, F. M. Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 77, n. 12, mar. 2008. ISSN 1550-235X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.125416>>.
- 18 JAISWAL, M. et al. Controlled hydrogenation of graphene sheets and nanoribbons. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 5, n. 2, p. 888–896, jan. 2011. ISSN 1936-086X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nn102034y>>.
- 19 NETO, A. H. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society (APS), v. 81, n. 1, p. 109–162, jan. 2009. ISSN 1539-0756. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>>.
- 20 JUN, S. Density-functional study of edge stress in graphene. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 78, n. 7, ago. 2008. ISSN 1550-235X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.073405>>.
- 21 HUNT, B. et al. Massive dirac fermions and hofstadter butterfly in a van der waals heterostructure. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 340, n. 6139, p. 1427–1430, jun. 2013. ISSN 1095-9203. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/science.1237240>>.
- 22 XU, D.-H. et al. Stacking order, interaction, and weak surface magnetism in layered graphene sheets. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 86, n. 20, nov. 2012. ISSN 1550-235X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.201404>>.
- 23 SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. *Density Functional Theory*. John Wiley & Sons, Inc., 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9780470447710>>.
- 24 CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, FapUNIFESP (SciELO), v. 36, n. 4a, p. 1318–1343, dez. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0103-97332006000700035>>.

- 25 KOHANOFF, J. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules*. Cambridge University Press, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1017/cbo9780511755613>>.
- 26 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press (CUP), v. 23, n. 5, p. 542–548, jan. 1927. Disponível em: <<https://doi.org/10.1017/s0305004100011683>>.
- 27 FERMI, E. A statistical method for determining some properties of the atom and its application to the theory of the periodic table of the elements. *Zeitschrift fur Physik*, Springer Science and Business Media LLC, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, jan. 1928. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/bf01351576>>.
- 28 VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. [S.l.]: Livraria da Física, 2004.
- 29 GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. *Introduction to Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1017/9781316995433>>.
- 30 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, Wiley, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>>.
- 31 DIRAC, P. A. M. Note on exchange phenomena in the thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press (CUP), v. 26, n. 3, p. 376–385, jul. 1930. Disponível em: <<https://doi.org/10.1017/s0305004100016108>>.
- 32 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov. 1964. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>>.
- 33 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, nov. 1965. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>>.
- 34 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 45, n. 7, p. 566–569, ago. 1980. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevlett.45.566>>.
- 35 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 77, n. 18, p. 3865–3868, out. 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>>.
- 36 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple [phys. rev. lett. 77, 3865 (1996)]. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 78, n. 7, p. 1396–1396, fev. 1997. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevlett.78.1396>>.
- 37 OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B. de. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 3rd. ed. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2017. ISBN 9788578614874.
- 38 KITTEL, C.; MCEUEN, P. *Introduction to Solid State Physics*. New York: Wiley, 1996. v. 8.

- 39 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. [S.l.: s.n.], 2021.
- 40 SILVESTRE, G. H. *Simulação computacional de materiais bidimensionais baseado no elemento boro*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Uberlândia, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1238>>.
- 41 PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society (APS), v. 64, n. 4, p. 1045–1097, out. 1992. ISSN 1539-0756. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/revmodphys.64.1045>>.
- 42 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 13, n. 12, p. 5188–5192, jun. 1976. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.13.5188>>.
- 43 KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 47, n. 1, p. 558–561, jan. 1993. ISSN 1095-3795. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.47.558>>.
- 44 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 54, n. 16, p. 11169–11186, out. 1996. ISSN 1095-3795. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>>.
- 45 JACKSON, K.; PEDERSON, M. R. Accurate forces in a local-orbital approach to the local-density approximation. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 42, n. 6, p. 3276–3281, ago. 1990. ISSN 1095-3795. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.42.3276>>.
- 46 WANG, V. et al. VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code. *Computer Physics Communications*, Elsevier BV, v. 267, p. 108033, out. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033>>.
- 47 Center for Coastal and Land-Margin Research, Oregon Graduate Institute. Xmgrace. 2023. Disponível em: <<http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>>.
- 48 NETO, A. H. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society (APS), v. 81, n. 1, p. 109–162, jan 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>>.
- 49 LUO, Y. et al. A first principles investigation on the structural, mechanical, electronic, and catalytic properties of biphenylene. *Scientific Reports*, Springer Science and Business Media LLC, v. 11, n. 1, sep 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-021-98261-9>>.
- 50 SUZUKI, A.; TANABE, M.; FUJITA, S. Electronic band structure of graphene based on the rectangular 4-atom unit cell. *Journal of Modern Physics*, Scientific Research Publishing, Inc., v. 08, n. 04, p. 607–621, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.4236/jmp.2017.84041>>.
- 51 PRATT, R. H.; RON, A.; TSENG, H. K. Atomic photoelectric effect above 10 kev. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society (APS), v. 45, n. 2, p. 273–325, abr. 1973. ISSN 0034-6861. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.45.273>>.

- 52 GHOLIZADEH, R.; YU, Y.-X. Work functions of pristine and heteroatom-doped graphenes under different external electric fields: An ab initio dft study. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 118, n. 48, p. 28274–28282, nov. 2014. ISSN 1932-7455. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp5095195>>.
- 53 GARG, R.; DUTTA, N.; CHOUDHURY, N. Work function engineering of graphene. *Nanomaterials*, MDPI AG, v. 4, n. 2, p. 267–300, abr. 2014. ISSN 2079-4991. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/nano4020267>>.
- 54 LEGESSE, M. et al. Tunable high workfunction contacts: Doped graphene. *Applied Surface Science*, Elsevier BV, v. 509, p. 144893, abr. 2020. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144893>>.
- 55 BAFEKRY, A. et al. Biphenylene monolayer as a two-dimensional nonbenzenoid carbon allotrope: a first-principles study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 34, n. 1, p. 015001, out. 2021. ISSN 1361-648X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/ac2a7b>>.
- 56 LAKSHMY, S. et al. Pristine and metal decorated biphenylene monolayer for enhanced adsorption of nitrobenzene: A dft approach. *Applied Surface Science*, Elsevier BV, v. 613, p. 155995, mar. 2023. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155995>>.
- 57 LIMAS, N. G.; MANZ, T. A. Introducing ddec6 atomic population analysis: part 4. efficient parallel computation of net atomic charges, atomic spin moments, bond orders, and more. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 8, n. 5, p. 2678–2707, 2018. ISSN 2046-2069. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7RA11829E>>.
- 58 Manz, T. A. *DDEC (Density Derived Electrostatic and Chemical)*. 2017. Disponível em: <<https://sourceforge.net/projects/ddec/files/>>.
- 59 LIAN, J. X. et al. Electronic structure and charge transport in nanostripped graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 120, n. 36, p. 20024–20032, set. 2016. ISSN 1932-7455. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06265>>.
- 60 HOU, Y. et al. Opening a band gap in biphenylene monolayer via strain: A first-principles study. *Molecules*, MDPI AG, v. 28, n. 10, p. 4178, maio 2023. ISSN 1420-3049. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/molecules28104178>>.
- 61 LETARDI, S. et al. Atomic hydrogen adsorption on a stone–wales defect in graphite. *Surface Science*, Elsevier BV, v. 496, n. 1–2, p. 33–38, jan. 2002. ISSN 0039-6028. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01437-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01437-6)>.
- 62 DEMIRCI, S. et al. Hydrogenated carbon monolayer in biphenylene network offers a potential paradigm for nanoelectronic devices. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 126, n. 36, p. 15491–15500, ago. 2022. ISSN 1932-7455. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c04453>>.
- 63 MIWA, R. H.; MARTINS, T. B.; FAZZIO, A. Hydrogen adsorption on boron doped graphene: an ab initio study. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 19, n. 15, p. 155708, mar. 2008. ISSN 1361-6528. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/19/15/155708>>.

- 64 LEE, S.; SINGH, A.; LEE, H. Band gap engineering of 2d biphenylene carbon sheets with hydrogenation. *Journal of the Korean Physical Society*, Springer Science and Business Media LLC, v. 79, n. 9, p. 846–850, out. 2021. ISSN 1976-8524. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s40042-021-00312-x>>.
- 65 PUMERA, M.; WONG, C. H. A. Graphane and hydrogenated graphene. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 42, n. 14, p. 5987, 2013. ISSN 1460-4744. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60132c>>.
- 66 ARMSTRONG, G. Here comes graphane? *Nature Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, jan. 2009. ISSN 1755-4349. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nchem.116>>.
- 67 LIU, L.; JIAO, L.; HUANG, X. Mechanical properties of hydrogenated ψ -graphene. *Journal of Molecular Modeling*, Springer Science and Business Media LLC, v. 29, n. 6, maio 2023. ISSN 0948-5023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00894-023-05591-8>>.
- 68 DUPLOCK, E. J.; SCHEFFLER, M.; LINDAN, P. J. D. Hallmark of perfect graphene. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 92, n. 22, jun. 2004. ISSN 1079-7114. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.225502>>.
- 69 MCKAY, H. et al. Hydrogen on graphene under stress: Molecular dissociation and gap opening. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 81, n. 7, fev. 2010. ISSN 1550-235X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.075425>>.
- 70 CHOI, S.-M.; JHI, S.-H.; SON, Y.-W. Effects of strain on electronic properties of graphene. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 81, n. 8, fev. 2010. ISSN 1550-235X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.081407>>.
- 71 ZHANG, G.; ZHANG, Y.-W. Strain effects on thermoelectric properties of two-dimensional materials. *Mechanics of Materials*, Elsevier BV, v. 91, p. 382–398, dez. 2015. ISSN 0167-6636. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mechmat.2015.03.009>>.
- 72 TAYLOR, J. *Classical Mechanics*. University Science Books, 2005. (G - Reference, Information and Interdisciplinary Subjects Series). ISBN 9781891389221. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=P1kCtNr-pJsC>>.
- 73 MONTAZERI, A.; NAGHDABADI, R. Investigation of the interphase effects on the mechanical behavior of carbon nanotube polymer composites by multiscale modeling. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, p. NA–NA, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app.31460>>.
- 74 LÓPEZ-POLÍN, G. et al. Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation. *Nature Physics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 11, n. 1, p. 26–31, dez. 2014. ISSN 1745-2481. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nphys3183>>.
- 75 ZHU, J.; HE, M.; QIU, F. Effect of vacancy defects on the young's modulus and fracture strength of graphene: A molecular dynamics study. *Chinese Journal of Chemistry*, Wiley, v. 30, n. 7, p. 1399–1404, jul. 2012. ISSN 1614-7065. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/cjoc.201200505>>.
- 76 HEARN, E. Simple stress and strain. In: _____. *Mechanics of Materials 1*. Elsevier, 1997. p. 1–26. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-075063265-2/50002-5>>.

- 77 LIER, G. V. et al. Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene. *Chemical Physics Letters*, Elsevier BV, v. 326, n. 1–2, p. 181–185, ago. 2000. ISSN 0009-2614. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00764-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00764-8)>.
- 78 GÜRYEL, S. et al. Effect of structural defects and chemical functionalisation on the intrinsic mechanical properties of graphene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 15, n. 2, p. 659–665, 2013. ISSN 1463-9084. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/c2cp43033a>>.
- 79 PANG, X. et al. Strictly biphasic soft and hard janus structures: Synthesis, properties, and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley, v. 53, n. 22, p. 5524–5538, abr. 2014. ISSN 1521-3773. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201309352>>.
- 80 TAN, K. X. et al. Development of janus particles as potential drug delivery systems for diabetes treatment and antimicrobial applications. *Pharmaceutics*, MDPI AG, v. 15, n. 2, p. 423, jan. 2023. ISSN 1999-4923. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/pharmaceutics15020423>>.
- 81 MIHALI, V.; HONCIUC, A. Semiconductive materials with tunable electrical resistance and surface polarity obtained by asymmetric functionalization of janus nanoparticles. *Advanced Materials Interfaces*, Wiley, v. 4, n. 23, out. 2017. ISSN 2196-7350. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/admi.201700914>>.
- 82 JI, Y. et al. Janus structures of transition metal dichalcogenides as the heterojunction photocatalysts for water splitting. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 122, n. 5, p. 3123–3129, jan. 2018. ISSN 1932-7455. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11584>>.
- 83 QUAN, C. et al. Two-dimensional janus agbip2x3x (x, x = s, se, te): Efficient intrinsic electric field regulatory strategy for photocatalytic overall water-splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier BV, v. 56, p. 1227–1234, fev. 2024. ISSN 0360-3199. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.260>>.
- 84 ZHANG, S. et al. Two-dimensional heterostructures and their device applications: progress, challenges and opportunities—review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 54, n. 43, p. 433001, ago. 2021. ISSN 1361-6463. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/ac16a4>>.