



MAICON PEREIRA LEBRE

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E
MAGNÉTICAS DE UMA MONOCAMADA DE BIFENILENO
DEPOSITADA SOBRE SUPERFÍCIES METÁLICAS**

LAVRAS – MG

2024

MAICON PEREIRA LEBRE

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E MAGNÉTICAS DE UMA MONOCAMADA
DE BIFENILENO DEPOSITADA SOBRE SUPERFÍCIES METÁLICAS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Igor S. S. de Oliveira
Orientador

Prof. Dr. Alexandre A. C. Cotta
Coorientador

**LAVRAS – MG
2024**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Lerbre, Maicon Pereira.

Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Magnéticas de uma Monocamada de Bifenileno depositada sobre superfícies Metálicas. / Maicon Pereira Lerbre. - 2024.

62 p. : il.

Orientador(a): Igor Saulo Santos de Oliveira.

Coorientador(a): Alexandre Alberto Chaves Cotta.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2024.

Bibliografia.

1. bifenileno. 2. DFT. 3. Materiais 2D. I. Oliveira, Igor Saulo Santos de. II. Cotta, Alexandre Alberto Chaves. III. Título.

MAICON PEREIRA LEBRE


**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E MAGNÉTICAS DE UMA MONOCAMADA
DE BIFENILENO DEPOSITADA SOBRE SUPERFÍCIES METÁLICAS**

**STRUCTURAL, ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF A BIPHENYLENE
MONOLAYER DEPOSITED ON METALLIC SURFACES**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 25 de Abril de 2024.

Prof. DSc. Dominique Pacine de Andrade Deus IFTM
Prof. DSc. Júlio Cesar Ugucioni UFLA
Prof. DSc. Alexandre Alberto Chaves Cotta UFLA

Documento assinado digitalmente
 **IGOR SAULO SANTOS DE OLIVEIRA**
Data: 15/07/2024 08:22:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Igor S. S. de Oliveira
Orientador

Prof. Dr. Alexandre A. C. Cotta
Co-Orientador

**LAVRAS – MG
2024**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de expressar meus profundos agradecimentos à minha querida avó, Maria José Pereira Lebre (Vó Dedé), que serviu como base para tudo o que me tornei hoje. Mesmo com pouca instrução, ela garantiu que eu nunca me atrasasse sequer um dia para os meus estudos, pois sabia da importância e da diferença que eles fariam em minha vida. Gratidão, também, ao meu grande amigo de vida, Comendador Francisco Carlos de Figueiredo, a quem considero ao mesmo tempo pai e mãe, por ter me motivado a seguir o caminho dos estudos. Sua inspiração como excelente professor e incentivo foram essenciais para que eu persistisse e alcançasse meus objetivos acadêmicos.

Agradeço imensamente a Marcelo Ribeiro Barros pelo apoio incansável durante os intensos momentos de estudo, especialmente por se dispor a me auxiliar no trajeto entre Três Corações e Lavras, permitindo que eu descansasse um pouco durante o percurso. Seu apoio foi fundamental para minha jornada acadêmica, trazendo leveza aos momentos de ansiedade.

Não posso deixar de agradecer aos meus orientadores Igor Saulo Santos de Oliveira e Alexandre Alberto Chaves Cotta pela paciência e orientação diligente ao longo deste processo de mestrado. Suas orientações foram fundamentais nesta caminhada e me sinto lisongeado por ter trocado experiências e conhecimentos por grandes profissionais como os senhores.

Por último, mas não menos importante, expresso meu sincero agradecimento aos órgãos de fomento CAPES e FAPEMIG pelo suporte financeiro. Agradeço também à UFLA e a todos os seus funcionários pela infraestrutura e acolhimento que permitiram o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa. Sem o apoio dessas instituições, este trabalho não teria sido possível.

RESUMO

Desde o isolamento do grafeno em 2004, o estudo de materiais bidimensionais (2D) tem atraído grande interesse da comunidade científica, por conta disso vários outros materiais 2D foram sintetizados ou previstos teoricamente, como o bifenileno, por exemplo, um alótropo do grafeno que diferentemente do grafeno, um semimetal, age como um material condutor. O bifenileno é composto por anéis quadrados, hexágonos e octógonos, sua estrutura única confere propriedades que podem ser exploradas para aplicações práticas na ciência de materiais. Neste estudo, será utilizado simulações computacionais para investigar as propriedades e estruturais e eletrônicas de uma monocamada de bifenileno sobre a superfície metálica do $Cu_3Au(100)$. Foram feitos cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade. Primeiramente foi calculado e analisado as estruturas do bifenileno e Cu_3Au , em seguida investigou-se a deposição do bifenileno sobre a estrutura do $Cu_3Au(100)$, onde foi analisado a geometria de equilíbrio do sistema, através do cálculo da energia de ligação em diferentes posições de deposição do bifenileno sobre o $Cu_3Au(100)$. Para as configurações mais estáveis foi feito uma análise da transferência de cargas entre o bifenileno e o $Cu_3Au(100)$, e de sua estrutura eletrônica.

Palavras-chave: bifenileno; DFT; materiais 2D; superfície metálica.

ABSTRACT

Since the isolation of graphene in 2004, the study of two-dimensional materials (2D) has attracted great interest from the scientific community, because of which several other 2D materials have been synthesized or theoretically predicted, such as the nilene, for example, an allotrope of graphene that unlike graphene, a semimetal, acts as a conductive material. Biphenylene is made up of rings squares, hexagons, and octagons, their unique structure confers properties that can be explored for practical applications in materials science. In this computational simulations will be used to investigate the properties and structural and electronic effects of a biphenylene monolayer on the surface of the $Cu_3Au(100)$. First-principles calculations were made based on the Density Functional Theory. First, it was calculated and analyzed the biphenylene and Cu_3Au structures, then the deposition of biphenylene and $Cu_3Au(100)$ was investigated. This study was based on the structure of $Cu_3Au(100)$, where the equilibrium geometry was analyzed of the system, by calculating the connection energy at different control positions. position of biphenylene on $Cu_3Au(100)$. For the most stable settings it was an analysis of the charge transfer between biphenylene and $Cu_3Au(100)$, and of its electronic structure.

Keywords: biphenylene; DFT; 2D materials; metal surface.

INDICADORES DE IMPACTO

Este estudo, baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), explora o comportamento do bifenileno sobre uma superfície metálica de $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$, demonstrando que essa superfície permite controlar a interação com o bifenileno, o que pode impulsionar a fabricação de dispositivos eletrônicos e sensores, promovendo avanços tecnológicos com impactos sociais e econômicos. O bifenileno, sendo um excelente condutor de energia, pode ser utilizado em células solares, contribuindo para a geração de energia sustentável. Além disso, o estudo abre portas para futuras aplicações em materiais avançados e nanotecnologia, alinhando-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU, especialmente energia acessível e limpa (ODS7) e inovação e infraestrutura (ODS9). Esse trabalho beneficia diretamente comunidades científicas e tecnológicas, fomentando parcerias entre universidades e indústrias, e contribuindo para o avanço da ciência e tecnologia no Brasil em consonância com a Agenda 2030.

IMPACT INDICATORS

This study, based on Density Functional Theory (DFT), explores the behavior of biphenylene on a $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ metallic surface, demonstrating that this surface allows controlling the interaction with biphenylene, which can boost the manufacturing of electronic devices and sensors, promoting technological advances with social and economic impacts. Biphenylene, being an excellent energy conductor, can be used in solar cells, contributing to the generation of sustainable energy. Furthermore, the study opens doors for future applications in advanced materials and nanotechnology, aligning with the UN Sustainable Development Goals, especially affordable and clean energy (SDG7) and innovation and infrastructure (SDG9). This work directly benefits scientific and technological communities, fostering partnerships between universities and industries, and contributing to the advancement of science and technology in Brazil in line with the 2030 Agenda.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Rede, base e estrutura do cristal	15
Figura 2.2 – Rede Bidimensional	16
Figura 2.3 – Rede cúbica simples e seus vetores primitivos	17
Figura 2.4 – As 14 redes de Bravais	18
Figura 2.5 – Estrutura do Grafeno	20
Figura 2.6 – Monômero DHTP formando Bifenileno em duas etapas.	22
Figura 2.7 – Estrutura do Bifenileno	22
Figura 3.1 – Fluxograma resolução equações de Kohn-Sham	29
Figura 5.1 – Estrutura atômica do bifenileno obtida através de simulações computacionais. O retângulo na rede representa a célula unitária com vista superior (a) e com vista lateral (b).	36
Figura 5.2 – Estrutura atômica do bifenileno obtida através de experimento. Imagem obtida por Microscopia de Varredura por Força (nc-AFM).	36
Figura 5.3 – Estrutura eletrônica do bifenileno mostrando níveis de energia cruzando o nível de Fermi.	37
Figura 5.4 – Região bulk do auricuprido $Cu_3Au(100)$ em que a estrutura cristalina é ordenada e os átomos de cobre (Cu) e ouro (Au) estão dispostos em uma proporção estequiométrica de 3 para 1.	38
Figura 5.5 – Superfície do $Cu_3Au(100)$, a figura (a) mostra a vista superior e a (b) a vista lateral.	38
Figura 5.6 – Terminações do substrato $Cu_3Au(100)$, a figura (a) representa a Terminação A com a superfície em átomos de cobre (Cu) e ouro (Au), a figura (b) representa a Terminação B com a superfície em átomos cobre (Cu) e a figura (c) representa a Terminação C com a superfície em átomos de ouro (Au).	39
Figura 5.7 – Terminação A com vista superior e superfície do substrato em cobre (Cu) e ouro (Au). Figura (a) destaque para o anél quadrado do bifenileno no átomo de cobre, figura (b) destaque para o anel quadrado do bifenileno no átomo de ouro e figura (c) com destaque para o anel hexágono do bifenileno no átomo de cobre.	40

Figura 5.8 – Terminação B com vista superior e superfície do substrato em cobre (Cu). Figura (a) o destaque mostra o anel quadrado do bifenileno no átomo de cobre (Cu), o destaque na figura (b) mostra o anel hexagonal do bifenileno no átomo de cobre (Cu) e a figura (c) com destaque para o anel octógono do bifenileno no átomo de cobre (Cu).	40
Figura 5.9 – Terminação C com vista superior e superfície do substrato em ouro (Au). Figura (a) destaca o anel quadrado do bifenileno no átomo de ouro (Au), a figura (b) destaca o anel hexagonal do bifenileno no átomo de ouro (Au) e a figura (c) destaca o anel octógono do bifenileno no átomo de ouro (Au).	41
Figura 5.10 – Supercélula Configuração 1 da Terminação A, apresenta os átomos do anel quadrado, em destaque, do bifenileno centralizados no átomo de cobre Cu57. Figura (a) com vista superior e figura (b) com vista lateral.	42
Figura 5.11 – Supercélula Configuração 5 da Terminação B, apresenta os átomos do anel quadrado, em destaque, do bifenileno centralizados no átomo de cobre Cu54. Figura (a) com vista superior e figura (b) com vista lateral.	43
Figura 5.12 – Supercélula Configuração 7 da Terminação C, apresenta os átomos do anel quadrado destacado do bifenileno centralizado no átomo de ouro Au6. Figura (a) com vista superior e figura (b) com vista lateral.	44
Figura 5.13 – Estrutura de bandas mostrando múltiplas camadas cruzando o nível de Fermi. A Configuração 1 da Terminação A (a) mostra um acúmulo de camadas entre -7 e -3 eV e de 5.5 a 8 eV. Na Terminação B, a figura (b) mostra a estrutura de bandas da Configuração 5 e um acúmulo de camadas entre -7 e -3 eV e de 5.5 a 8 eV, e a figura (c) mostra a estrutura de bandas da Configuração 7 da Terminação C e um acúmulo de camadas entre -7 e -3 eV e de 5.5 a 8 eV.	45
Figura 5.14 – Análise de Bader realizada na Configuração 1 da Terminação A. A figura (a) representa a transferência de energia mostrada do lado superior, a figura (b) representa a transferência vista da lateral onde pode-se notar os pontos de maior troca.	46
Figura 5.15 – Análise de Bader realizada na Configuração 5 da Terminação B. A figura (a) representa a transferência de energia mostrada do lado superior, a figura (b) representa a transferência vista da lateral onde pode-se notar os pontos de maior troca.	47

Figura 5.16 – Análise de Bader realizada na Configuração 7 da Terminação C. A figura (a) representa a transferência de energia mostrada do lado superior, a figura (b) representa a transferência vista da lateral onde pode-se notar os pontos de maior troca. 47

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Valores de energia de ligação obtidos conforme eq. 5.1 para as diferentes configurações propostas.	42
---	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	PROPRIEDADES DA FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA EM SÓLIDOS	13
2.1	Forças de Ligação	14
2.2	Simetria e a Estrutura Cristalina	15
2.3	Materiais Bidimensionais	17
2.4	Grafeno	19
2.4.1	Métodos de Preparação e processamento do Grafeno	20
2.5	Bifenileno	21
3	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	23
3.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	23
3.2	Funções de Kohn-Sham	26
3.3	Aproximações	30
3.3.1	Aproximação de Densidade Local (LDA)	30
3.3.2	Aproximação do Gradiente Generalizada (GGA)	31
3.3.3	Pseudopotenciais	32
3.3.3.1	PAW (Projector Augmented Wave)	32
4	SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1	Propriedades estruturais de uma monocamada de bifenileno.	35
5.2	Propriedades estruturais do substrato $Cu_3Au(100)$.	36
5.3	Propriedades estruturais e energéticas do bifenileno na superfície de $Cu_3Au(100)$	39
5.4	Estrutura eletrônica.	44
5.4.1	Densidade de Cargas	44
6	CONCLUSÕES e PERSPECTIVAS	48
	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

Na primeira década deste século, a ciência de materiais foi marcada pelo aparecimento e desenvolvimento de materiais bidimensionais (2D). Este interesse teve início após o grafeno ter sido isolado pela primeira vez em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004) e desde então vários outros materiais 2D foram previstos teoricamente e/ou sintetizados (WANG et al., 2012; BUTLER et al., 2013).

O grafeno possui propriedades únicas e notáveis como alta condutividade elétrica e térmica, transparência, resistência mecânica e flexibilidade intrínseca, que permitem sua utilização em células solares e em aplicações como supercapacitores, baterias, pás de turbinas eólicas, dispositivos de dissipação de calor e vários equipamentos eletrônicos (SEGUNDO; VILAR, 2016b);(CALLEJA, 2022). Com relação à sua estrutura considera-se ser hexagonal planar, composta por uma única camada de átomos de carbono fortemente ligados, formando uma rede cristalina bidimensional (NOVOSELOV et al., 2004).

As características dos materiais bidimensionais se divergem dos tridimensionais pelo fato deles possuírem propriedades como térmicas, eletrônicas, ópticas e mecânicas, que ocorrem, principalmente, devido ao confinamento quântico, o que os torna atraentes para uma variedade de aplicações. O desenvolvimento desses materiais só foi possível por conta dos avançados estudos relacionados a física do estado sólido, que incluem materiais com formas e volumes definidos. Esta ciência busca a compreensão de como os átomos se organizam em estruturas sólidas cristalinas e como essa organização afeta as propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e mecânicas dos materiais (KITTEL; MCEUEN, 2018).

As propriedades dos materiais sólidos são fundamentadas em teorias como a mecânica quântica e a teoria do campo quântico, pois essas teorias explicam o comportamento dos seus elétrons. Outro importante campo de pesquisa que influencia nas características físicas deste estado é a química, uma vez que as propriedades desses materiais dependem diretamente das ligações estabelecidas entre os átomos (MARTIN, 2004).

A partir desses estudos, um outro marco relacionado à ciência dos materiais foi anunciado no ano de 2021, a sintetização do bifenileno, um novo material 2D, que até então só era previsto teoricamente. O bifenileno é um material metálico, alótropo do grafeno, que possui apenas um átomo de espessura e tem uma rede composta pela ordenação de quadrados, hexágonos e octógonos (FAN et al., 2021).

Desde a sua sintetização, as propriedades do bifenileno são objetos de estudo de diversas pesquisas e as simulações computacionais têm desempenhado um papel crucial no avanço das pesquisas, permitindo a investigação detalhada das propriedades desses materiais e fornecendo insights fundamentais que comple-

mentam as abordagens experimentais. Essas simulações oferecem uma maneira eficiente e econômica de explorar o sistema, que é considerado complexo, fornecendo informações precisas sobre as propriedades dos materiais.

Usando métodos como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), as simulações podem prever a estrutura de bandas eletrônicas, níveis de energia, mobilidade de portadores de carga e também, fornece informações sobre as propriedades estruturais dos materiais investigados. Essas informações são essenciais para entender o comportamento dos materiais em diferentes condições e para projetar novos materiais com características específicas, como por exemplo em materiais 2D.

Sendo assim, por meio desta pesquisa, torna-se necessário, primeiramente realizar uma revisão bibliográfica relacionada à Física do Estado Sólido contemplando todas as características das estruturas cristalinas que envolvem os materiais bidimensionais como o grafeno e o bifenileno, em um segundo momento será descrito a Teoria Funcional da Densidade (DFT) com destaque para as formulações de Kohn-Sham e por último uma breve discussão sobre as simulações computacionais, com foco para o Código Quantum Espresso.

Como metodologia esta pesquisa utilizará principalmente as simulações computacionais fundamentadas pela Teoria Funcional da Densidade (DFT) e no final espera-se alcançar o objetivo principal que é investigar propriedades estruturais e eletrônicas de uma monocamada de bifenileno depositada sobre superfícies metálicas.

2 PROPRIEDADES DA FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA EM SÓLIDOS

Os notáveis anos do século XIX foram marcantes para a evolução científica, especialmente no campo da Física do Estado Sólido. Nesse período, os cientistas avançaram em seus estudos e consolidaram essa área por meio de descobertas fundamentais relacionadas às propriedades dos cristais, que foram amplamente documentadas em publicações importantes como o estudo da difração de raios X nesses materiais (KITTEL; MCEUEN, 2018).

A Física do Estado Sólido tem como principal objetivo investigar as propriedades dos sólidos em geral, que surgem a partir das ligações químicas entre muitas partículas atômicas, geralmente na ordem de 10^{23} átomos por cm^3 . Com a expansão dos estudos, novos sistemas, como vidros, líquidos e polímeros, foram incorporados a essa área, o que levou à adoção de uma nova denominação: Física da Matéria Condensada (OLIVEIRA, 2005).

Avanços nas pesquisas proporcionaram um melhor entendimento na Física da Matéria Condensada e conseqüentemente nos estudos dos elétrons em moléculas e sólidos. A partir disso, conceitos sobre ligações químicas em moléculas e sólidos foram estabelecidos com base na teoria quântica. Isso explica como as funções de onda atômicas são modificadas à medida que as moléculas e sólidos se formam (MARTIN, 2004).

Ao considerar que a compreensão da estrutura da matéria fundamenta-se a partir de métodos quânticos, torna-se necessário citar a mecânica ondulatória, criada por Schrödinger em 1926, que parte da equação que descreve as ondas estacionárias e utiliza concepções de De Broglie para calcular o comprimento de onda do elétron, a partir disso, chegou-se na equação conhecida como equação de Schrödinger, que ao ser interpretada, direciona à solução geral do problema das órbitas dos elétrons, escrita como (MELLO, 1975):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (2.1)$$

em que $\psi(x)$ é a função de onda independente do tempo em função de (x) , \hbar é a constante de Planck; (m) é a massa da partícula; $V(x)$ é a função de energia potencial e E é a energia do sistema.

Outro importante aspecto sobre os elétrons na teoria da matéria condensada é considerar o problema de muitos corpos ocuparem o mesmo sistema, sendo assim, por mais que a mecânica quântica ofereça uma excelente base para os cálculos, somente ela não é capaz de descrever as propriedades intrínsecas no limite termodinâmico do grande sistema, para isto, é necessário utilizar-se de conceitos estatísticos, do qual requerem aproximações como a dos elétrons independentes (MARTIN, 2004).

A compreensão dos sólidos cristalinos deve partir do princípio do alcance de alguns objetivos específicos: o primeiro deles é entender como os sólidos se formam, ou seja, sua ligação, um outro é como funciona a simetria e a estrutura cristalina de sua união (PATTERSON; BAILEY, 2007).

2.1 Forças de Ligação

As ligações cristalinas desempenham um papel fundamental na coesão dos sólidos e na determinação de suas propriedades. Existem três tipos principais de ligações: iônica, covalente e metálica. A ligação iônica envolve a transferência completa de elétrons entre átomos, formando sólidos iônicos com características como alta dureza e baixa condutividade elétrica. A ligação covalente ocorre por meio do compartilhamento de elétrons entre átomos, resultando em sólidos covalentes com propriedades variáveis de fusão, ebulição e isolamento elétrico. Já a ligação metálica envolve a formação de uma "nuvem" de elétrons deslocalizados, conferindo aos metais sua maleabilidade e alta condutividade elétrica e térmica. O estudo dessas ligações é essencial para o avanço da ciência dos materiais e sua aplicação em diversas áreas (KITTEL; MCEUEN, 2018).

Além das ligações químicas, outras forças podem interagir na física dos materiais, dentre elas, a força de van der Waals é a que mais se destaca, e a diferença fundamental que reside entre esta e as ligações químicas está na sua natureza e intensidade.

As forças de van der Waals são interações fracas que ocorrem entre átomos ou moléculas devido a dipolos elétricos induzidos. Essas interações surgem de flutuações instantâneas na distribuição eletrônica das partículas, resultando na formação de dipolos temporários. Essas forças são caracterizadas por serem mais fracas do que as ligações químicas e desempenham um papel importante na coesão e estabilidade dos sólidos. No entanto, ao compará-las, sua intensidade geralmente é menor (PARSEGIAN, 2005) (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010).

As forças atrativas de van der Waals (vdW) são influenciadas pelas características gerais da estrutura eletrônica dos átomos, como o arranjo das nuvens de elétrons ao redor do núcleo central. Essas interações são descritas por diferentes coeficientes de interação (C) em relação à distância de separação interatômica (r) e são expressas matematicamente como uma função de C/r^6 (ISRAELACHVILI, 2011).

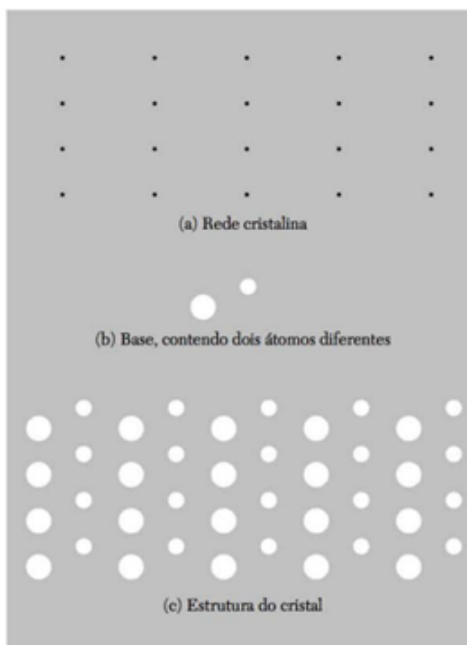
Embora as forças de van der Waals sejam consideradas ligações secundárias em comparação com as ligações covalentes e iônicas, elas desempenham um papel crucial em diversas áreas da Física dos materiais. Essas forças exercem um impacto significativo na tensão superficial e nos pontos de ebulição dos líquidos,

afetando o processamento de materiais como pós-cerâmicos e metálicos, bem como a fundição de metais e ligas. Além disso, essas forças desempenham um papel importante nas propriedades mecânicas e nas transições vítreas de polímeros (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010). Portanto, as forças de van der Waals são essenciais na interação de materiais bidimensionais depositados em superfícies metálicas, pois estão diretamente relacionadas com a sua adesão, estabilidade e propriedades físicas.

2.2 Simetria e a Estrutura Cristalina

O cristal ideal é formado por repetições infinitas de grupos de átomos iguais, conhecidos como bases, e estão associados à um conjunto de pontos matemáticos chamados de redes cristalinas. A definição de uma rede cristalina tridimensional se dá através de três vetores de translação, \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 de forma que o arranjo de átomos no cristal permaneça o mesmo quando observado de pontos diferentes com relação à múltiplos inteiros dos vetores de translação, como pode ser observado na figura 2.1 (KITTEL; MCEUEN, 2018).

Figura 2.1 – Rede, base e estrutura do cristal



Fonte: KITTEL, C. p. 4, 2005

Um estudo sobre possíveis formas de organizar pontos geométricos de maneira periódica no espaço tridimensional foi realizado por Auguste Bravais, em meados do século XIX, a partir disso, originou-se o conceito conhecido na atualidade como redes de Bravais que é definida como um conjunto infinito de pontos

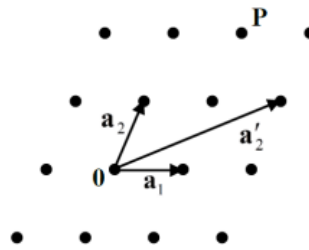
com arranjos e orientações, que ao serem visto em quaisquer pontos da rede, parecem ser exatamente os mesmos (NELSON, 1986).

Outra definição que equivale às redes de Bravais é que todos os pontos nas posições R têm a forma de:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (2.2)$$

em que \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são três vetores arbitrários, não todos contidos no mesmo plano, e n_1 , n_2 e n_3 assumem valores inteiros quaisquer. Sendo assim, como consequência, sugere-se que cada vetor de rede, \vec{R} , associa-se a uma operação de simetria de translação, TR, que leva a rede nela mesma. Nomeia-se os vetores \vec{a}_i como primitivos, porém para uma dada rede de Bravais, a escolha dos vetores primitivos não é única. Na figura 2.2, pode-se observar uma rede de Bravais bidimensional, onde, ao aplicar a equação 2.2, alcança-se qualquer ponto P da rede a partir da origem (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Figura 2.2 – Rede Bidimensional

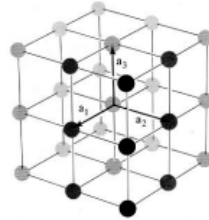


Fonte: NELSON, 1986

As redes de Bravais também assumem outras formas de simetria conhecidas como simetrias pontuais, que incluem rotações em torno dos eixos, reflexões relacionadas a planos e inversões em pontos que mantém ao menos um ponto da rede inalterado. Seguindo tais parâmetros, demonstra-se que quaisquer redes com simetrias pontuais, classificam-se em três tipos: (a) translação de todos os pontos da rede por um vetor \vec{R} ; (b) operação de simetria pontual que mantém pelo menos um ponto fixo; ou (c) operações compostas por aplicações sucessivas de (a) e/ou (b) (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Um exemplo, mencionado por Ashcroft em 1976, de simetrias pontuais é a rede cúbica simples, mostrada na figura 2.3, em que os vetores primitivos são dados por $\vec{a}_1 = \vec{a}_x$, $\vec{a}_2 = \vec{a}_y$ e $\vec{a}_3 = \vec{a}_z$; onde a é o tamanho da aresta de cada cubo. Os vetores primitivos são as definições das operações de simetria de operação da rede.

Figura 2.3 – Rede cúbica simples e seus vetores primitivos



Fonte: ASHCROFT, 1976

Além da rede cúbica simples existem outras duas com as mesmas simetrias pontuais: a rede cúbica de face centrada (*face-centered cubic, fcc*) e a rede cúbica de corpo centrado (*body-centered cubic, bcc*), juntas elas foram o sistema cristalino cúbico. Existem sete sistemas cristalinos que são descritos como: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclínico, triclínico, trigonal (ou romboédrico) e hexagonal, cada um com características próprias de conjunto de operações de simetria pontual (NELSON, 1986).

Ao considerar o grupo completo de simetria da rede de Bravais, relaxando as restrições a operações pontuais, surgem quatorze grupos especiais distintos que a rede pode ter, sendo assim, do ponto de vista de simetria, existem quatorze tipos diferentes de redes de Bravais, o primeiro a contar tais categorias de modo correto foi Auguste Bravais em 1845, desde então as redes classificam-se como ilustrado na figura 2.4.

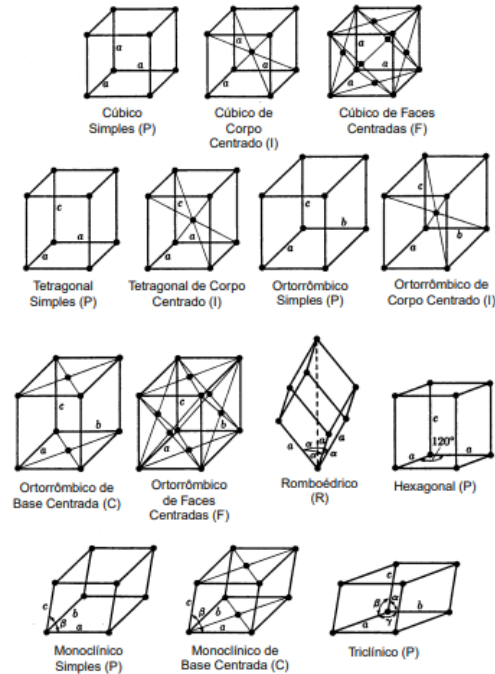
2.3 Materiais Bidimensionais

Modelos teóricos e estudos da física de superfícies já sugeriam há muito tempo abordagens relacionadas aos materiais bidimensionais, porém, experimentos com estes tipos de sólidos cristalinos só se tornaram evidentes no meio científico devido a descoberta do grafeno em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004) pelos russo-britânicos Andre Geim e Konstantin Novoselov. Após isso, além de diversos estudos relacionados ao grafeno, vários outros materiais bidimensionais foram descobertos.

Os materiais nanoestruturados têm um vasto potencial de aplicação, dando origem a um novo campo de pesquisa centrado na eletrônica e no magnetismo dos materiais bidimensionais (2D). O grafeno, por exemplo, devido às suas propriedades semimetálicas, instigou a busca por outros materiais 2D que possam ser semicondutores ou isolantes (HAN et al., 2015).

Materiais bidimensionais (2D) possuem espessura muito pequena, cujo a organização atômica e a força de ligação são mais fortes ao longo de duas dimensões do que em uma terceira, como ocorre nos materiais 3D (BUTLER et al., 2013). Sendo assim, estes materiais “potencializam-se para estudos e aplicações no

Figura 2.4 – As 14 redes de Bravais



Fonte: (PADILHA, 1997)

ramo da eletrônica, catálise, armazenamento de energia, dispositivos optoeletrônicos, sensores, biomateriais e outras áreas"(NOVOSELOV et al., 2004).

Em termos de propriedades físicas e químicas os materiais bidimensionais apresentam características únicas que ao serem relacionados em sua forma tridimensional, pelo fato das interações interatômicas e intermoleculares, variarem de acordo com a direção (VANIN et al., 2010). Ao considerar sua estrutura e simetria, os materiais 2D podem ser preparados em poucas ou somente uma camada de espessura e isto torna essencial para caracterizá-los, no geral, há três classes de materiais com este tipo de formação:

- Sólidos de van der Waals em Camadas: São uma das classes mais comuns de estruturas cristalinas que podem ser esfoliadas como camadas únicas e estáveis. Essas estruturas apresentam camadas de átomos neutras, com espessura equivalente a um átomo que se conectam covalentemente ou ionicamente com seus vizinhos dentro de cada camada, enquanto elas são mantidas unificadas por ligações de van der Waals ao longo do terceiro eixo. As fracas energias de atração de van der Waals, permitem que estas camadas sejam esfoliadas de maneira mais fácil. As abordagens mais comuns para obter-se este tipo de material bidimensional de espessura única e poucas camadas em muitos cristais sólidos é a utilização da esfoliação mecânica utilizando a fita adesiva (BUTLER et al., 2013).

- Crescimento Superficial de Materiais Sem Camadas: Nesta classe é utilizado uma técnica de estudo que utiliza a deposição em substratos, que permite o crescimento de materiais sem camadas em uma superfície. Um exemplo desta técnica é a descoberta recente que ao depositar monocamadas de silício em Ag(111) ou ZrB_2 formam-se uma rede enrugada hexagonal que assemelha-se ao grafeno com uma configuração de ligação $spin - 1/2$ (BUTLER et al., 2013).

- Crescimento em fase de solução: Existem algumas técnicas para esta classe como reações de crescimento coloidal ou solvotérmico, são uma maneira simplificada de sintetização de quantidades em escalas de gramas de materiais bidimensionais com espessuras precisas e tamanhos de planos basal, são métodos eficazes na produção de alguns materiais como o TiS_2 , VS_2 , ZrS_2 , HfS_2 , NbS_2 , TaS_2 , $TiSe_2$, VSe_2 e $NbSe_2$, porém ainda não foram estabelecidas estratégias para controlar as dimensões laterais e espessuras dos materiais sintetizados (BUTLER et al., 2013).

2.4 Grafeno

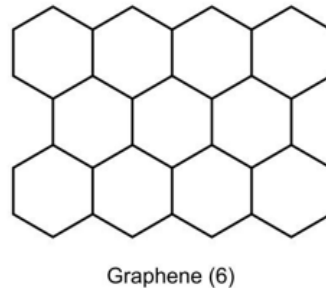
Após o isolamento do grafeno, em 2004, que rendeu o prêmio Nobel de Física aos pesquisadores da Universidade de Manchester (NOVOSELOV et al., 2004), os materiais bidimensionais (2D) têm atraído considerável atenção da comunidade científica devido ao seu grande potencial em diferentes tipos de aplicações, seguindo a esfoliação mecânica do grafite (HAN et al., 2015). O grafeno consiste em uma única camada pura de átomos de carbono ligados covalentemente, possui uma estrutura hexagonal e tem um átomo de espessura.

Devido ao confinamento quântico, o grafeno possui notáveis propriedades mecânicas, ópticas e elétricas que o diferenciam de outros tipos de materiais (NOVOSELOV et al., 2004). No entanto, é um material de banda proibida nula (NOVOSELOV et al., 2004), o que limita seu uso direto em aplicações que requerem materiais semicondutores, como dispositivos optoeletrônicos (células solares, diodos emissores de luz, etc.).

Com relação à sua condutividade o grafeno possui 5000 W/m.K à temperatura ambiente, sendo dezenas de vezes maior do que a do cobre que é de 400 W/m.K, esta característica única pode ser explorada em diversos experimentos para gerenciamento térmico. Outra importante destaque relaciona-se à sua área superficial que é extremamente elevada chegando a 2600m²/g, sendo maior que a do grafite e nanotubos de carbono que apresentam respectivamente 10m²/g e 1300 m²/g (SEGUNDO; VILAR, 2016a).

As propriedades únicas do grafeno levam ao uso desse alótropo de carbono em uma ampla gama de aplicações em várias áreas da sociedade dentre elas destacam-se: água potável, meio ambiente, medicina e

Figura 2.5 – Estrutura do Grafeno



Fonte: (FAN et al., 2021)

saúde, construção civil, setores de beleza, energia, eletrônicos, mobilidade e indústria aeronáutica (RAMOS, 2021).

2.4.1 Métodos de Preparação e processamento do Grafeno

A preparação de amostras de grafeno envolve uma ampla variedade de métodos, cada um com suas vantagens e limitações. Esses métodos podem ser divididos em diversas categorias, incluindo métodos mecânicos, químicos e de crescimento em fase vapor. Cada abordagem oferece a possibilidade de controlar as características do grafeno obtido, como número de camadas, tamanho do domínio e qualidade estrutural.

A técnica de esfoliação mecânica, também conhecida como o método da "fita adesiva", foi inicialmente empregada em 2004 para a isolamento de camadas monocamada, bicamada e de poucas camadas de grafeno (NOVOSELOV et al., 2004). Esse método se aproveita da fraca força de ligação de van der Waals entre as camadas atômicas presentes nos flocos de grafite. A abordagem consiste em repetidamente descolar camadas de grafite de um cristal de grafite utilizando fita adesiva até que, em algumas regiões, se obtenham flocos de grafeno monocamada, bicamada e de poucas camadas aderidos à fita adesiva. Posteriormente, a fita adesiva, contendo os flocos de grafeno aderidos, é pressionada contra um substrato e removida. Em certos casos, os cristais de grafeno podem permanecer ligados ao substrato, coexistindo com quantidades significativas de grafeno de poucas camadas e pequenos cristais de grafite. (PROCTOR; ARMADA; VIJAYARAGHAVAN, 2017).

No método de deposição química em fase vapor, também conhecido como CVD (Chemical Vapor Deposition), uma superfície de metal é colocada dentro de um forno em contato com um gás que contém carbono em sua composição. Quando a temperatura necessária é alcançada, as moléculas do gás se desintegram, e o carbono se liga à superfície do metal, formando assim o grafeno (SÁ, 2011).

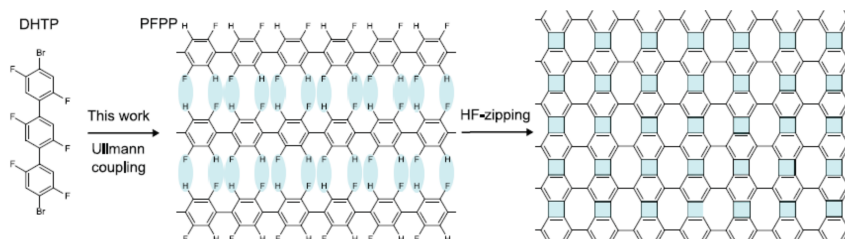
A superfície do metal desempenha um papel fundamental ao catalisar a quebra das moléculas de gás e ao capturar o carbono resultante. Neste cenário, diferentes substratos metálicos podem ser utilizados, sendo os mais comuns os substratos de cobre, níquel, irídio, platina, rutênio, ouro, dentre outros (PLUTNAR; PUMERA; SOFER, 2018; BARATON et al., 2011). O grafeno pode ser crescido também sobre substratos semicondutores, como o carbeto de silício (MISHRA et al., 2016). Devido a forma de crescimento e interação do grafeno com o substrato usado que pode ser fraca como no caso do cobre, e mais forte como no caso do níquel, as propriedades físicas e químicas do grafeno obtido podem ser diferentes, alterando, por exemplo, seu estado eletrônico (LAHIRI et al., 2011; LIU; KONDO; OHNO, 2012). Em qualquer dos substratos utilizados, será necessário uma configuração experimental que permita o controle preciso da temperatura, a atmosfera e a pressão do substrato e do ambiente. Para essa finalidade, comumente são empregados uma câmara de vácuo ou um forno tubular de altas temperaturas ou ainda um reator CVD de parede fria (BOINTON, 2018).

2.5 Bifenileno

Como já mencionado, a síntese do grafeno em 2004 foi um dos grandes marcos responsáveis por despertar o interesse em novos materiais bidimensionais alótropos do carbono. A rede de Bifenileno foi um dos mais novos materiais 2D, de átomos hibridizados com configuração sp^2 , a serem relatados experimentalmente em 2021 por uma equipe de pesquisadores na Finlândia e Alemanha, sendo posteriormente divulgado em um artigo publicado na revista Science (FAN et al., 2021).

Diferentemente do Grafeno, que possui diversos métodos de preparação e processamento, para se chegar na estrutura geométrica do Bifenileno os pesquisadores utilizaram uma nova abordagem. Os elementos foram formados durante a fusão de cadeias de polifenileno benzenoides por meio da desidrofluoração lateral, processo nomeado de *HF-zipping*. Primeiramente, o composto 4,4-dibromo-2,2',2'',5,5',5-hexafluoro-1,1':4',1-terfenil (DHTP) foi polimerizado em uma superfície de Au(111) e formou conjuntos bem alinhados de cadeias de poli(2,5-difluoro-para-fenileno) (PFPP). Em seguida, essas cadeias foram submetidas ao acoplamento C-C por HF-zipping para formar uma rede de bifenileno. Durante o processo de HF-zipping foram formadas ligações C-C exclusivamente entre uma fração C-F e C-H, o que permitiu a formação de anéis de quatro e oito membros seletivamente entre as cadeias (FAN et al., 2021).

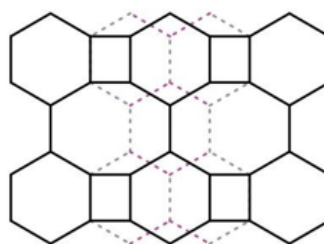
Figura 2.6 – Monômero DHTP formando Bifenileno em duas etapas.



Fonte: (FAN et al., 2021)

A estrutura geométrica de uma monocamada de Bifenileno pode ser observada na figura 2.7 logo nota-se que sua estrutura é composta por anéis quadrados, hexágonos e octógonos de átomos de carbono (LIU et al., 2022).

Figura 2.7 – Estrutura do Bifenileno



Biphenele network (4-6-8)

Fonte: (FAN et al., 2021)

A banda eletrônica do bifenileno indica que o material tem comportamento metálico, característica que também o difere do grafeno pelo fato deste se comportar como um semimetal. Para se chegar a esta conclusão foram comparados resultados dos bandgaps em diferentes larguras realizados anteriormente por simulações eletrônicas fundamentadas pela Teoria Funcional da Densidade e comparados com a sua estrutura já sintetizada (FAN et al., 2021).

A partir da pesquisa realizada por Quin e sua equipe é fácil notar que o Bifenileno é um material bidimensional promissor. Após essa descoberta experimental, muitas pesquisas subsequentes têm investigado as propriedades físicas fundamentais do bifenileno e é inegável que o mesmo possa contribuir para a evolução da ciência de materiais.

3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade (*DFT – Density Functional Theory*), é um método da mecânica quântica que possibilita o estudo da estrutura eletrônica na matéria condensada de sistemas com muitos corpos correlacionados (MARTIN, 2004). A partir da teoria, estabelece-se que as propriedades de um sistema com muitos elétrons podem ser obtidas com a utilização de funções de outras funções, os chamados funcionais e para este caso, o funcional depende da densidade eletrônica que é relacionada com a energia total do sistema (SHOLL; STECKEL, 2022).

A Teoria do Funcional da Densidade foi inicialmente proposta por Hohenberg e Kohn em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964). Em seguida, em 1965, Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) apresentaram uma formulação aprimorada para a DFT, o que aumentou sua aplicabilidade na resolução de problemas de estrutura eletrônica. Com a DFT, o desafiador problema de resolver um sistema de muitos corpos de elétrons interagentes na presença de um potencial externo estático é simplificado para um problema mais tratável de elétrons não interagentes que se movem em um potencial efetivo. A densidade do estado fundamental ρ_0 é a variável principal utilizada na solução desse problema, e todas as outras observáveis são obtidas a partir dela.

3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema provado por P. Hohenberg e W. Kohn diz que: “O estado fundamental da equação de Schrödinger é um funcional único da densidade eletrônica”. Segundo a afirmação, é possível encontrar o potencial externo V_{ext} de um sistema de partículas que interagem entre si a partir da densidade de partículas no estado fundamental ρ_0 , o que significa que as propriedades do estado fundamental e sua função de onda, são funcionais da densidade eletrônica do sistema (HOHENBERG; KOHN, 1964). O problema consiste na utilização da Hamiltoniana

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}, \quad (3.1)$$

em que \hat{T} representa a energia cinética dos elétrons, \hat{U} é a energia de repulsão entre eles, e \hat{V}_{ext} é o potencial externo, expresso como $\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(r_i)$, o objetivo é encontrar uma solução para a equação de Schrödinger deste sistema de muitos corpos.

Teorema I: O potencial externo $v(r)$ que atua em um sistema de N partículas interagentes é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(r)$, com exceção de uma simples constante aditiva.

Prova: Suponha que existam dois potenciais diferentes, $v(r)$ e $v'(r)$, que levam à mesma densidade do estado fundamental $\rho_0(r)$. Isso implica em duas hamiltonianas diferentes, \hat{H} e \hat{H}' , e duas funções de onda distintas, ψ e ψ' . Como ψ' não representa o estado fundamental de \hat{H}' , podemos afirmar que ψ não é o estado fundamental de \hat{H}' , a partir disso tem-se que:

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle, \quad (3.2)$$

$$E < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle, \quad (3.3)$$

$$E < E' + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \quad (3.4)$$

De modo similar,

$$E' < E + \langle \psi' | \hat{V}' - \hat{V} | \psi' \rangle. \quad (3.5)$$

A densidade de partículas é dada a partir da equação:

$$\rho_0 = N \int \cdots \int \psi^*(r_1, \dots, r_n) \psi(r_1, \dots, r_n) dr_1 \cdots dr_n = \left\langle \psi \left| \sum_{i=1}^N \delta(r - r_i) \right| \psi \right\rangle. \quad (3.6)$$

A partir disso, escreve-se,

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int \cdots \int \psi^*(r_1, \dots, r_n) v(r_i) \psi(r_1, \dots, r_n) dr_1 \cdots dr_n \quad (3.7)$$

$$= \int \rho_0(r) v(r) d^3r. \quad (3.8)$$

As equações (3.4) e (3.5) podem ser escritas da seguinte forma:

$$E < E' + \int [v(r_i) - v'(r_i)] \rho_0(r) d^3r, \quad (3.9)$$

$$E' < E + \int [v'(r_i) - v(r_i)] \rho_0(r) d^3r. \quad (3.10)$$

Que ao serem somadas, obtém-se a igualdade, que é uma contradição:

$$E + E' < E' + E. \quad (3.11)$$

Uma vez que uma contradição ocorre, conclui-se que dois potenciais diferentes não podem resultar na mesma densidade de elétrons no estado fundamental. Em outras palavras, o potencial é exclusivamente determinado pela densidade eletrônica. Além disso, a definição de \hat{H} é baseada no potencial $v(r)$, que determina a função de onda ψ . A partir dessa função de onda, todas as outras observáveis do sistema podem ser obtidas, resolvendo a equação (3.8). Portanto, é possível determinar todas as propriedades do sistema ao conhecer a densidade eletrônica do estado fundamental.

Teorema II: O segundo teorema afirma que a densidade do estado fundamental ρ_0 é a que minimiza a energia eletrônica total $E_0[\rho]$ do sistema. Prova: A energia eletrônica, expressa como um funcional de qualquer densidade ρ , pode ser escrita como:

$$E_\rho = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle. \quad (3.12)$$

Esta equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (3.13)$$

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (3.14)$$

onde $F[\rho]$ é um funcional universal, o que significa que é o mesmo para todos os sistemas de elétrons, independentemente do potencial externo aplicado. Esse funcional é dado por:

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho]. \quad (3.15)$$

Enquanto o segundo termo de (3.14) é dependente do sistema em análise, de maneira similar, para o estado fundamental temos:

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle. \quad (3.16)$$

Considerando ψ_0 como a função de onda do estado fundamental, temos a seguinte relação para o mesmo potencial externo:

$$E[\psi_0] < E[\psi], \quad (3.17)$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (3.18)$$

$$F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (3.19)$$

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (3.20)$$

Isso indica que a energia associada à densidade eletrônica do estado fundamental (ρ_0) é menor do que para qualquer outro estado.

3.2 Funções de Kohn-Sham

Atualmente, o método mais amplamente utilizado para cálculos de estrutura eletrônica é a Teoria do Funcional da Densidade. Essa teoria se baseia na ideia fundamental de substituir o problema original de muitos corpos por um problema de partículas independentes. Ela pressupõe que a densidade do estado fundamental do sistema original, que está interagindo, é igual à densidade de um sistema de partículas independentes e não interagentes.

O teorema de Hohenberg-Kohn sugere que uma abordagem inicial pode ser feita para o estado fundamental do sistema, expressando a energia do estado fundamental como um funcional de uma única densidade eletrônica, porém, a densidade eletrônica do estado fundamental será alcançada somente se o funcional de energia correspondente a ela for mínimo, a partir disso o problema será determinar o funcional de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964).

O funcional $F[\rho]$, definido na equação (3.15), abrange todas as energias internas - cinética e potencial - do sistema de elétrons interagentes. Por construção, essas energias são universais, já que a energia cinética e a energia de interação das partículas dependem somente da densidade eletrônica, para determinar o funcional foi proposto a divisão das energias (MARTIN, 2004).

$$F[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho]. \quad (3.21)$$

Devido às interações de Coulomb serem de longo alcance, é possível separar a parte clássica coulombiana do funcional universal $F[\rho]$ (KOHN; SHAM, 1965).

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G[\rho]. \quad (3.22)$$

Sendo assim, a equação (3.16) pode ser escrita da seguinte forma:

$$F[\rho] = \int v(r)\rho(r)d^3(r) + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G[\rho]. \quad (3.23)$$

O funcional $G[\rho]$ é dado por:

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.24)$$

onde $T_0[\rho]$ representa a energia cinética de um sistema de partículas não interagentes, e $E_{xc}[\rho]$ contém as energias de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(r)$. Além disso, utilizando as relações

$$V[\rho] = \int v(r)\rho(r)d^3r, \quad (3.25)$$

$$U_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + G[\rho], \quad (3.26)$$

a primeira equação representa o potencial externo, enquanto a segunda representa a energia de interação elétron-elétron, também conhecida como Potencial de Hartree. Dessa forma, o funcional de energia é definido por

$$E[\rho] = V[\rho] + U_H[\rho] + T_0[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (3.27)$$

Ao comparar esse resultado com a equação (3.15), observa-se que o termo $E_{xc}[\rho]$ pode ser expresso da seguinte maneira:

$$E_{xc}[\rho] = \langle \hat{T} \rangle - T_0[\rho] + \langle \hat{V} \rangle - U_H[\rho]. \quad (3.28)$$

Portanto, o termo de troca-correlação é a diferença entre as energias cinética e de interações entre os elétrons do sistema real, que consiste em muitas partículas, e do sistema de partículas independentes, onde as interações elétron-elétron são substituídas pelo potencial de Hartree.

Se o funcional universal $E_{xc}[\rho]$ for conhecido, é possível determinar de forma precisa a energia e a densidade do estado fundamental de um sistema de muitos corpos, resolvendo as equações de Kohn-Sham para partículas independentes.

Para encontrar o valor mínimo da energia $E[\rho]$, utilizamos o teorema variacional com a restrição de que o número de partículas, $\int \rho(r) d^3r = N$, seja fixo. Deve-se resolver a equação

$$\delta \{E[\rho] - \varepsilon N\} = 0, \quad (3.29)$$

onde ε é o multiplicador de Lagrange. Portanto, temos que

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0 = \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.30)$$

$$= v(r) + v_H(r) + \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho} + v_{xc}(r) \quad (3.31)$$

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = v_{KS}(r) + \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho} = 0. \quad (3.32)$$

Onde definimos $v_{KS}(r) = v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r)$ como o potencial efetivo de Kohn-Sham. A energia cinética para um sistema de partículas não interagentes é escrita como

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi^* \nabla^2 \psi d^3r. \quad (3.33)$$

Usando, portanto, a equação de Schrödinger para uma partícula, dada por

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}[\rho]\right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r). \quad (3.34)$$

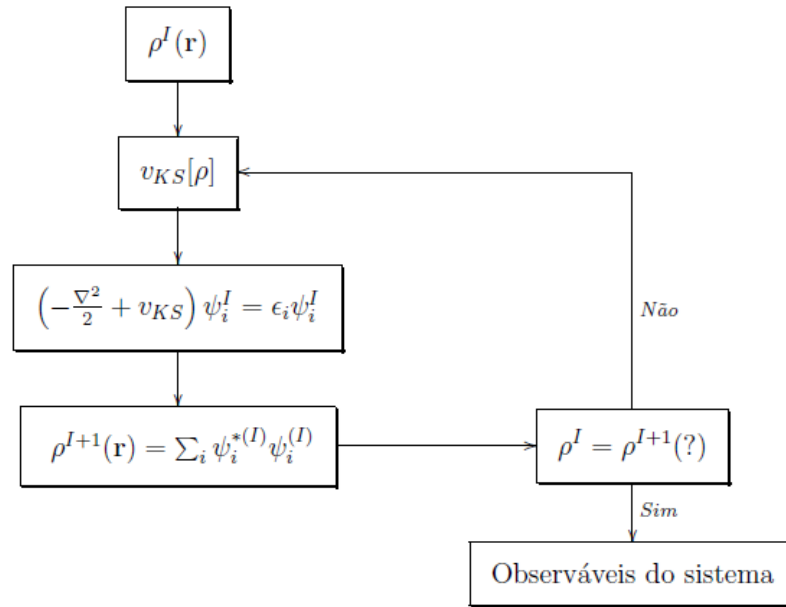
As soluções dessas equações fornecem funções de onda que reproduzem a densidade de cargas do sistema original, através da relação

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2. \quad (3.35)$$

As equações (3.34) e (3.35) são as equações de Kohn-Sham. Portanto, substitui-se o cálculo de $\delta E[\rho]$ pelo da equação de Schrödinger de uma partícula não interagente. Como $V[\rho]$ e $U_H[\rho]$ dependem de ρ e para determiná-lo é necessário conhecer ψ , as equações de Kohn-Sham devem ser resolvidas de forma auto consistente da seguinte maneira: escolhe-se um valor para a densidade $\rho(r)$ e calcula-se as funções de onda

ψ usando (3.34); com esses resultados, utiliza-se a segunda equação de Kohn-Sham (3.35) e determina-se a densidade novamente; se for igual à inicial, o cálculo está correto; caso contrário, usa-se essa nova densidade e repete-se todo o procedimento até que a igualdade seja satisfeita. O fluxograma representado na imagem (3.1) resume esses passos.

Figura 3.1 – Fluxograma resolução equações de Kohn-Sham



Fonte: Adaptado: (MARTIN, 2004)

Ao fim do cálculo das equações de Kohn-Sham de forma autoconsistente, obtém-se os autovalores de energia ϵ_i . Dessa forma, é possível determinar a energia total do sistema

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + v_{xc}[\rho]\right)\psi = \epsilon_i \psi_i. \quad (3.36)$$

Multiplicando à esquerda por ψ_i^* , integrando em todo o espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados, obtém-se

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = T_0[\rho] + \int v(r)\rho d^3r + \int \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r d^3r' + \int v_{xc}[\rho]\rho(r)d^3r. \quad (3.37)$$

Comparando esta equação com as equações (3.23) e (3.24), obtém-se o funcional da energia $E[\rho]$ em função dos autovalores ϵ_i , escrito como

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r d^3r' + \int \rho(r)(\varepsilon_{ex}[\rho] - v_{xc}[\rho]) d^3r. \quad (3.38)$$

As equações de Kohn-Sham desempenham um papel fundamental na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), sendo uma ferramenta essencial para a investigação e cálculo de propriedades eletrônicas de sistemas complexos. Através da resolução autoconsistente das equações de Kohn-Sham, é possível obter as funções de onda e a densidade eletrônica do estado fundamental, fornecendo informações valiosas sobre a estrutura eletrônica e propriedades físicas do sistema em estudo.

3.3 Aproximações

A teoria do funcional de densidade é o método mais amplamente usado para cálculos de estruturas eletrônicas, porém não existe uma universalidade para que V_{xc} possa ser construída, sendo necessário a realização de mais uma aproximação. Duas aproximações comuns utilizadas para esse potencial são a Aproximação de Densidade Local (LDA - *Local Density Approximation*) ((BARTH; HEDIN, 1972); (CEPERLEY; ALDER, 1980); (PERDEW; ZUNGER, 1981)) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*) ((PERDEW; YUE, 1986); (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996)).

3.3.1 Aproximação de Densidade Local (LDA)

Em seu artigo inicial, Kohn e Sham indicaram que os materiais sólidos podem ser considerados próximos ao limite do gás de elétrons homogêneo. Nesse limite, é bem sabido que os efeitos de troca e correlação são locais e, por isso, propuseram a abordagem da aproximação de densidade local (LDA-*The local density approximation*) ou, de forma mais ampla, a aproximação de densidade de spin local (LSDA-*The local spin density approximation*). Essa técnica calcula a energia de troca e correlação como uma integral em todo o espaço, com a densidade de energia de troca e correlação em cada ponto assumida como a mesma que a de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade (MARTIN, 2004). Assim, a energia de correlação de troca pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}^{LDA}(r)d^3r. \quad (3.39)$$

O termo E_{xc}^{LDA} representa a energia de troca-correlação por elétron em um gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho(r)$. Dessa forma, é possível separar o funcional de correlação e troca em uma parte referente

à troca e outro referente à correlação. O termo analítico do funcional de troca pode ser expresso da seguinte forma:

$$E_x^{LDA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}}(r). \quad (3.40)$$

A energia de correlação é calculada através do método de Monte Carlo quântico (GÓES et al., 2018).

A aproximação local é justificada pelo fato de que, para densidades típicas encontradas em sólidos, o alcance dos efeitos de troca e correlação é bastante limitado. No entanto, essa justificativa não é baseada em uma expansão formal em algum pequeno parâmetro e, portanto, é necessário testar sua validade em aplicações reais. Acredita-se que essa aproximação funcione melhor para sólidos que se assemelham a um gás homogêneo, como metais com quase liberdade eletrônica, e pior para casos muito pouco homogêneos, como átomos, onde a densidade deve se aproximar continuamente de zero fora do átomo (MARTIN, 2004).

O sucesso alcançado pelo LDA tornou-o uma ferramenta valiosa por si só e incentivou o desenvolvimento de ideias para a construção de funcionais mais avançados, como os GGAs (MARTIN, 2004).

3.3.2 Aproximação do Gradiente Generalizada (GGA)

Os avanços obtidos pelo LDA motivaram o desenvolvimento de diversas aproximações como a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*), que apresentam notável melhoria em relação ao LDA em muitos cenários. Atualmente, as GGAs amplamente utilizadas são capazes de oferecer a precisão requerida para que a teoria do funcional da densidade seja amplamente adotada pela comunidade química (MARTIN, 2004).

A aproximação GGA na teoria de densidade funcional leva em consideração não apenas a densidade local de elétrons, mas também o gradiente dessa densidade em relação aos volumes vizinhos. Em outras palavras, o GGA incorpora a taxa de variação da densidade em diferentes regiões do espaço. Isso é expresso matematicamente por meio do funcional $E_{xc}[\rho]$, que depende da densidade total de elétrons presente no sistema estudado. Em resumo, o GGA é uma abordagem mais sofisticada e precisa para o cálculo da energia em sistemas quânticos (GÓES et al., 2018).

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) d^3r, \quad (3.41)$$

onde a função f precisa ser uma função analítica com parâmetros variáveis.

A expressão "Expansão de gradiente generalizado (GGA)" se refere a um conjunto de funções propostas que são usadas para modificar o comportamento de um sistema em resposta a grandes gradientes, a fim de manter certas propriedades desejáveis. Essas funções podem ser consideradas como uma forma de adaptação do sistema para lidar com gradientes que de outra forma seriam problemáticos, e assim, manter a coerência e estabilidade das propriedades do sistema.

3.3.3 Pseudopotenciais

A aproximação do Pseudopotencial foi proposta em 1940 por Herring com o intuito de descrever as funções de onda dos elétrons como uma combinação linear de estados de núcleo e estados de valência, apresentados em uma expansão de ondas planas (HERRING, 1940).

Neste sentido a aproximação do Pseudopotencial fundamenta-se na observação de que os elétrons mais externos (elétrons de valência), são cruciais na descrição das ligações químicas e nas propriedades dos sólidos, enquanto os elétrons internos (elétrons do núcleo) têm uma contribuição menos significativa para essas propriedades (LELIS-SOUSA; SOTOMAYOR; DÁVILA, 2013). Em 1994, Blöchl, introduziu uma alternativa aos pseudopotenciais conhecida como Projector Augmented Wave (PAW) (BLÖCHL, 1994).

3.3.3.1 PAW (Projector Augmented Wave)

O método PAW (Projetor de onda aumentada), uma técnica avançada amplamente adotada, é uma combinação de pseudopotenciais e ondas planas, projetada para abordar eficazmente a interação entre elétrons e núcleos (BLÖCHL, 1994). Seu objetivo principal é superar as limitações dos pseudopotenciais convencionais na descrição precisa dos elétrons de valência e suas propriedades (KRESSE; JOUBERT, 1999a). O PAW descreve com precisão a função de onda próxima ao núcleo do átomo, incorporando todas as contribuições dos elétrons, o que possibilita a obtenção precisa dos parâmetros hiperfinos (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996).

Vamos considerar uma delimitação na fronteira, onde a função de onda $\psi(r)$ apresenta uma suavidade, contrastando com a área adjacente aos núcleos atômicos, onde $\psi(r)$ revela um comportamento influenciado pelo forte potencial nuclear atrativo. Na prática, o método PAW realiza uma adaptação na função $\psi(r)$ para suavizá-la nas áreas perturbadas, introduzindo uma função de onda secundária $\psi'(r)$ nesses setores. É através dessa função secundária que a função de onda $\psi(r)$ é derivada. Para garantir a repre-

sentação precisa da realidade, é crucial descrever de maneira adequada a função de onda secundária. Esse processo é conduzido usando o operador T , de forma que (KRESSE; JOUBERT, 1999b):

$$T\psi'(r) = \psi(r), \quad (3.42)$$

em que T é o operador que relaciona a função de onda auxiliar representada por $\psi(r)$ com a função de onda completa $\psi'(r)$, adaptada para descrever de forma suave as regiões perturbadas próximas aos núcleos atômicos.

Nessa abordagem, é essencial ressaltar a importância da exatidão na descrição da função de onda secundária, já que ela desempenha um papel essencial na obtenção de resultados autênticos no método PAW (BLÖCHL, 1994).

4 SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

As simulações numéricas, fundamentadas na teoria funcional da densidade (DFT), têm se tornado uma ferramenta amplamente empregada e poderosa no estudo das propriedades dos materiais. A disponibilidade de implementações de códigos computacionais como o Quantum ESPRESSO, tem desempenhado um papel fundamental na disseminação de técnicas baseadas em DFT (GIANNOZZI et al., 2017). O Quantum ESPRESSO é uma distribuição de software de código aberto que engloba um conjunto integrado de códigos para cálculos de estrutura eletrônica fundamentados em DFT ou teoria de perturbação de muitos corpos, utilizando conjuntos de base de ondas planas e pseudopotenciais (GIANNOZZI et al., 2009).

O projeto teve início em 2002, por meio da fusão de três pacotes de simulações baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT). Esses pacotes eram desenvolvidos desde a metade da década de 1980 e utilizavam ondas planas e pseudopotenciais ultrasuaves. Os componentes incluídos eram o PWscf, que resolvia de forma autoconsistente as equações de Kohn-Sham e realizava otimização estrutural, o CP, especializado em simulações de dinâmica molecular de primeiros princípios, e o FPMD, que tinha funcionalidades semelhantes ao CP, porém com algumas diferenças e sobreposição parcial (GIANNOZZI et al., 2009).

O Quantum ESPRESSO oferece uma ampla gama de recursos e funcionalidades, incluindo o cálculo de estrutura eletrônica, espectros de energia, propriedades ópticas, propriedades de transporte, propriedades magnéticas e termodinâmica. Ele permite realizar simulações de sistemas de matéria condensada, como sólidos, superfícies e nanoestruturas, ajudando a compreender e prever propriedades importantes, como bandas eletrônicas, estruturas cristalinas, transições de fase, entre outras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados e discussões obtidos por meio de simulações computacionais sobre o bifenileno e sua deposição sobre a superfície do $Cu_3Au(100)$, com objetivo de analisar suas propriedades estruturais e eletrônicas. Os dados foram calculados utilizando como base a DFT através do código Quantum Espresso, e as imagens geradas por meio dos programas VESTA (MOMMA; IZUMI, 2008) e Xcrysden (KOKALJ, 1999).

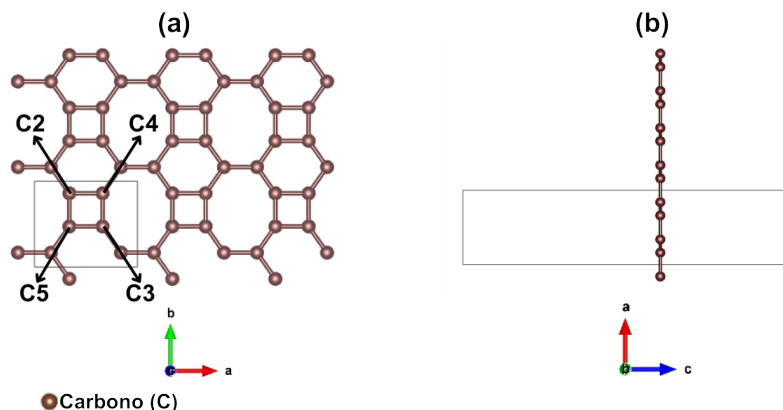
Nos cálculos apresentados foram utilizados a aproximação GGA, na forma proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), para descrever a funcional de troca-correlação. Os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em um conjunto de base de ondas planas com um limite de energia de corte de 38 Ry. As interações elétron-íon foram levadas em consideração usando o método PAW (Projector Augmented Wave) (KRESSE; JOUBERT, 1999a). Todas as geometrias foram relaxadas até que as forças atômicas fossem inferiores a 10 meV/Å. A Zona de Brillouin foi representada de acordo com o método de Monkhorst-Pack (MP) (MONKHORST; PACK, 1976), utilizando uma malha de 12×12×1 pontos-K para otimizações de geometria do bifenileno isolado, e 3×12×1 para o bifenileno depositado sobre a superfície do Cu_3Au .

5.1 Propriedades estruturais de uma monocamada de bifenileno.

O primeiro cálculo relaciona-se às propriedades estruturais de uma monocamada de bifenileno, o que permitiu realizar uma análise sistemática relacionada às suas propriedades estruturais e estabilidade, o resultado pode ser observado na figura 5.1, onde a sua configuração atômica é apresentada com vista superior.

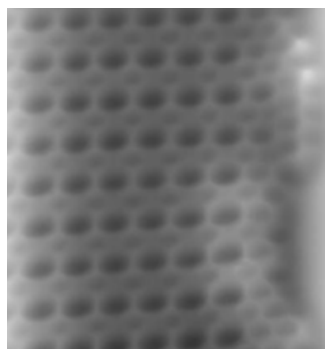
A partir dos resultados nota-se que a célula unitária indicada pelo retângulo na figura 5.1 possui parâmetros de rede $a = 4,51 \text{ \AA}$ e $b = 3,75 \text{ \AA}$, o que está de acordo com resultados das simulações computacionais de Luo et al. 2021 (LUO et al., 2021) e teóricos de Balaban et al. em 1968, que já previa uma estrutura semelhante (BALABAN; RENTIA; CIUPITU, 1968). Por ser um alótropo de carbono não benzenóide, o bifenileno é composto por anéis octogonais, quadrados e hexagonais, resultando em pequenas variações nos comprimentos das ligações entre os átomos de carbono, por exemplo o anel quadrado da célula unitária tem as seguintes medidas: de C2-C4 = 1,45 Å, de C4-C3 = 1,45 Å, de C3-C5 = 1,45 Å e de C5-C2 = 1,45 Å, o que torna a simulação exatamente semelhante à sua forma real apresentada na figura 5.2 no artigo publicado por Fan et al. em 2021 (FAN et al., 2021).

Figura 5.1 – Estrutura atômica do bifenileno obtida através de simulações computacionais. O retângulo na rede representa a célula unitária com vista superior (a) e com vista lateral (b).



Fonte: Autor, 2023.

Figura 5.2 – Estrutura atômica do bifenileno obtida através de experimento. Imagem obtida por Microscopia de Varredura por Força (nc-AFM).



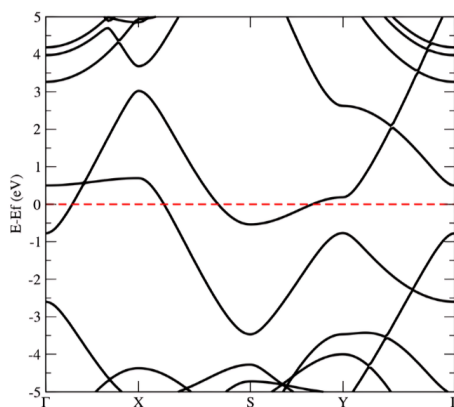
Fonte: (FAN et al., 2021)

Uma vez determinada a estrutura atômica do bifenileno, levantamos então a sua estrutura eletrônica. Os resultados apresentados podem ser observados na figura 5.3 e indicam que o bifenileno é um material metálico, pois possui níveis de energia cruzando o nível de Fermi.

5.2 Propriedades estruturais do substrato $Cu_3Au(100)$.

O próximo cálculo relaciona-se a superfície metálica do Cu_3Au crescida na direção (100). A escolha pelo auricuprido (Cu_3Au)(100), se deu pelo fato deste ser um mineral composto por uma liga de cobre (Cu) e ouro (Au), o $Cu_3Au(100)$ exibe uma estrutura cristalina única e propriedades físicas notáveis (COTTA et al., 2013a). Sua cor pode variar de amarelo pálido a amarelo-dourado, refletindo a presença do ouro em sua composição. Além disso, o auricuprido é conhecido por sua alta resistência à corrosão e excelente condutivi-

Figura 5.3 – Estrutura eletrônica do bifenileno mostrando níveis de energia cruzando o nível de Fermi.



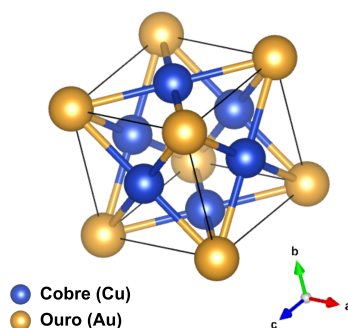
Fonte: Autor, 2024.

dade elétrica, tornando-o um material de interesse tanto na indústria quanto na pesquisa científica. O objetivo da simulação é analisar a superfície do $Cu_3Au(100)$ em suas duas regiões: a região *bulk* dizendo respeito ao núcleo do material (camadas atômicas mais internas) e, em um contexto de sólidos cristalinos, essa região será considerada como tendo uma periodicidade infinita em todas as direções; e em sua “superfície limpa” dizendo respeito a um pequeno número de camadas atômicas na interface do material com a atmosfera, vácuo ou até mesmo um outro material. Essa região poderá ter estrutura diferente da que é observada no *bulk* do material (OLIVEIRA et al., 2021). A estrutura do $Cu_3Au(100)$ *bulk* pode ser observada na figura 5.4.

Através dos resultados obtidos pela simulação nota-se que a célula unitária da superfície metálica do $Cu_3Au(100)$, composta por átomos de cobre e ouro, tem volume de $269,89 \text{ \AA}^3$. A estrutura do $Cu_3Au(100)$ em sua forma *bulk* consiste em uma rede cristalina cúbica de face centrada (FCC). Nessa estrutura, os átomos de cobre (Cu) e ouro (Au) ocupam posições específicas na rede. Em cada célula unitária do $Cu_3Au(100)$, há um átomo de ouro em cada vértice e um átomo de cobre nas faces. Essa disposição resulta em uma proporção de três átomos de cobre para cada átomo de ouro, representando a fórmula química do composto $Cu_3Au(100)$. A partir disso, como demonstrado na figura 5.5 na parte em destaque, é possível calcular a distância entre os átomos e o resultado foi o de $2,65 \text{ \AA}$. Os parâmetros de rede possuem $a = b = c = 3,72 \text{ \AA}$.

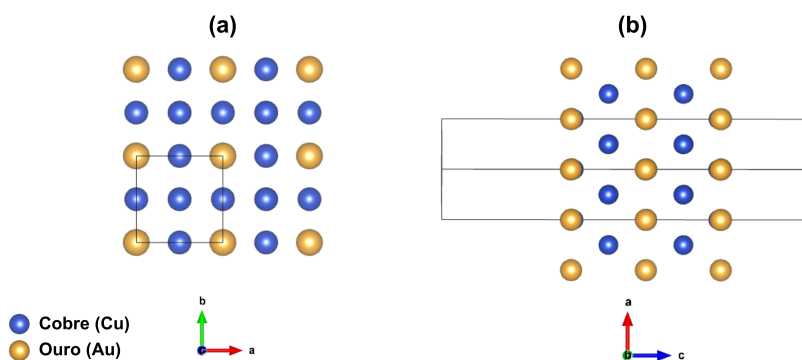
Ao considerar a superfície limpa do $Cu_3Au(100)$, demonstrado na figura 5.5, nota-se que ela apresenta uma estrutura periódica com uma camada de átomos expostos. A superfície (100) é composta por planos de átomos de ouro empilhados na direção (001). Essa estrutura superficial exibe uma ordem regular de átomos, formando linhas e colunas em uma grade retangular.

Figura 5.4 – Região bulk do auricuprido $Cu_3Au(100)$ em que a estrutura cristalina é ordenada e os átomos de cobre (Cu) e ouro (Au) estão dispostos em uma proporção estequiométrica de 3 para 1.



Fonte: Autor, 2023.

Figura 5.5 – Superfície do $Cu_3Au(100)$, a figura (a) mostra a vista superior e a (b) a vista lateral.



Fonte: Autor, 2023.

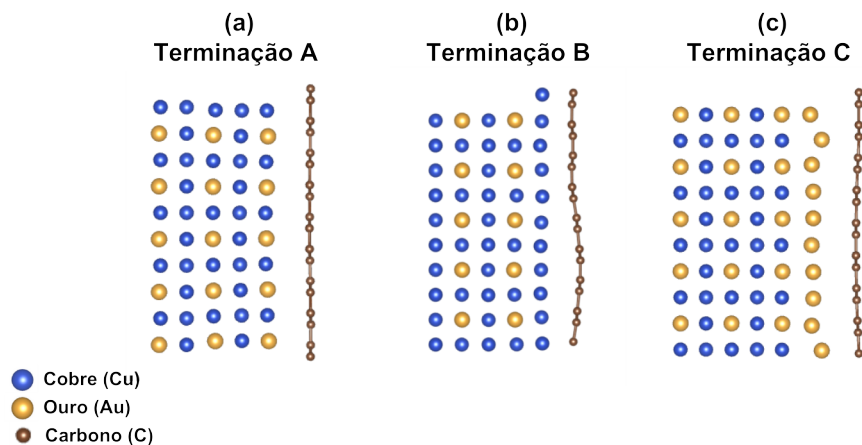
Como já mencionado, a escolha pelo auricuprido (Cu_3Au)(100), se deu pelo fato deste ser um mineral composto por uma liga de cobre (Cu) e ouro (Au) sendo que o $Cu_3Au(100)$ exibe uma estrutura cristalina cúbica de face centrada com parâmetro de rede próximo ao necessário para crescimento do bifenileno. Além disso, o crescimento do bifenileno é realizado a partir de sua síntese direta sobre uma superfície metálica seguindo uma reação conhecida como acoplamento de Ullmann (LACKINGER, 2017; COTTA et al., 2013b). Tal reação depende fortemente do substrato, sendo que substratos a base de ouro, cobre ou prata são os mais utilizados (JUDD et al., 2017), o que motiva o uso de ligas metálicas de cobre e ouro.

5.3 Propriedades estruturais e energéticas do bifênileno na superfície de $Cu_3Au(100)$

O objetivo da pesquisa é estudar as propriedades de uma monocamada de bifênileno depositada sobre uma superfície metálica $Cu_3Au(100)$, portanto, os próximos cálculos e simulações relacionam-se a esta estrutura. Para simular o bifênileno sobre o $Cu_3Au(100)$ foi construída uma supercélula formada por uma rede (4x1) do bifênileno e (5x1) do $Cu_3Au(100)$. Para manter as propriedades eletrônicas do bifênileno, foi mantido seus parâmetros na construção da supercélula. Desta forma, o $Cu_3Au(100)$ apresenta um estiramento de 2,8% em \vec{a} e uma compressão de 1,1% em \vec{b} .

Os resultados foram obtidos por meio de simulações em três diferentes terminações do $Cu_3Au(100)$, como pode ser observado na figura 5.6, onde na Terminação A representada pela figura 5.6 (a) o substrato apresenta átomos de cobre e ouro na superfície, na Terminação B, representada pela figura 5.6 (b), o substrato tem átomos de cobre em sua superfície e na Terminação C, na figura 5.6 (c), o substrato possui terminações em átomos ouro na superfície. Em cada terminação manipulamos o bifênileno em três diferentes configurações, o que resultou em um total de nove configurações.

Figura 5.6 – Terminações do substrato $Cu_3Au(100)$, a figura (a) representa a Terminação A com a superfície em átomos de cobre (Cu) e ouro (Au), a figura (b) representa a Terminação B com a superfície em átomos cobre (Cu) e a figura (c) representa a Terminação C com a superfície em átomos de ouro (Au).

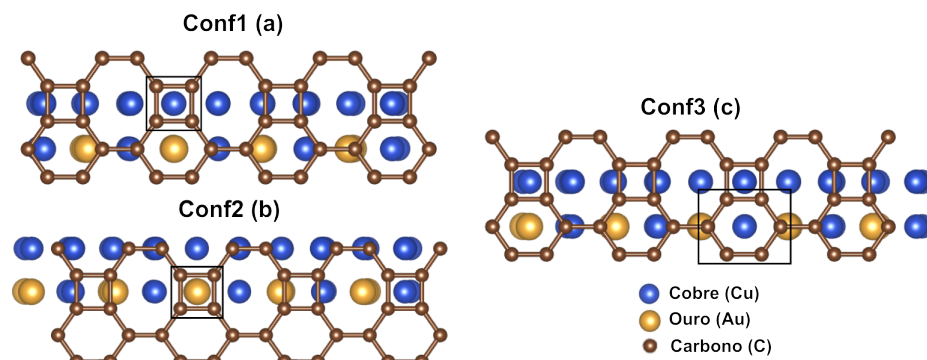


Fonte: Autor, 2024.

A primeira Terminação (Terminação A) foi realizada com a deposição do bifênileno no substrato $Cu_3Au(100)$ com a superfície mesclada de átomos de ouro e cobre. A primeira configuração representada pela figura 5.7 (a) foi realizada com a centralização do anel quadrado, em destaque, no átomo de ouro, a segunda configuração na figura 5.7 (b) mostra a deposição do anel quadrado destacado do bifênileno sobre

um átomo de ouro, e a terceira configuração na figura 5.7 (c) mostra a deposição do anel hexágono, que se encontra em destaque, sobre um átomo de cobre.

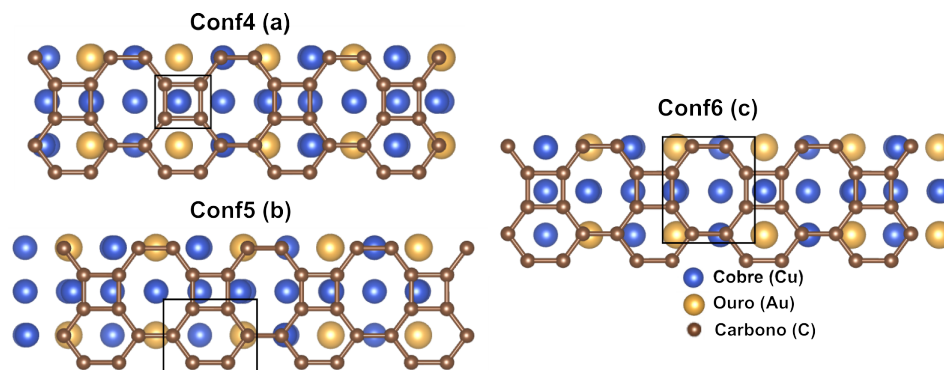
Figura 5.7 – Terminação A com vista superior e superfície do substrato em cobre (Cu) e ouro (Au). Figura (a) destaque para o anel quadrado do bifenileno no átomo de cobre, figura (b) destaque para o anel quadrado do bifenileno no átomo de ouro e figura (c) com destaque para o anel hexágono do bifenileno no átomo de cobre.



Fonte: Autor, 2023.

A segunda Terminação (Terminação B) foi realizada com a deposição do bifenileno no substrato $Cu_3Au(100)$ com superfície de átomos de cobre (Cu). A quarta configuração representada pela figura 5.8 (a) foi realizada com a centralização do anel hexagonal mostrado no destaque, a quinta configuração na figura 5.8 (b) apresenta no destaque a deposição do anel quadrado do bifenileno e a sexta configuração na figura 5.8 (c) mostra no destaque a centralização do anel hexagonal do bifenileno no átomo de cobre (Cu).

Figura 5.8 – Terminação B com vista superior e superfície do substrato em cobre (Cu). Figura (a) o destaque mostra o anel quadrado do bifenileno no átomo de cobre (Cu), o destaque na figura (b) mostra o anel hexagonal do bifenileno no átomo de cobre (Cu) e a figura (c) com destaque para o anel octógono do bifenileno no átomo de cobre (Cu).

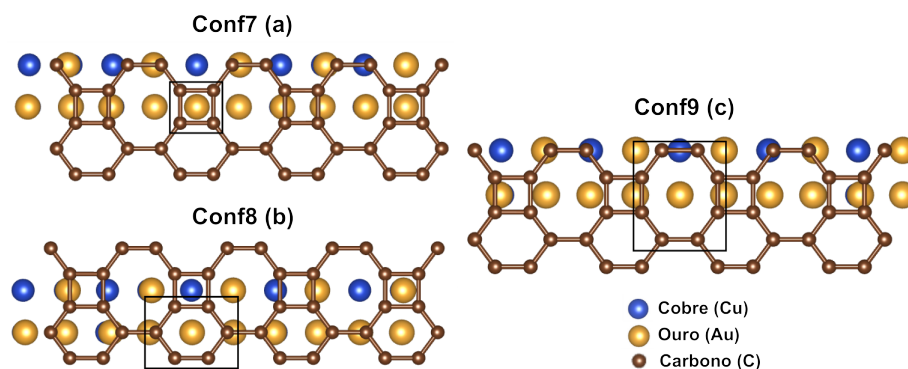


Fonte: Autor, 2023.

A terceira terminação (Terminação C) foi realizada com a deposição do bifenileno no substrato $Cu_3Au(100)$ com superfície de átomos de ouro (Au). Na sétima configuração, como mostra a figura 5.9 (a) foi

realizada com a centralização do anel quadrado, em destaque, no átomo de ouro (Au), a oitava configuração na figura 5.9 (b) mostra a centralização do anel hexagonal em destaque no átomo de ouro (Au) e a nona configuração na figura 5.9 (c) mostra no destaque a deposição do anel octógono sobre o átomo de ouro (Au).

Figura 5.9 – Terminação C com vista superior e superfície do substrato em ouro (Au). Figura (a) destaca o anel quadrado do bifenileno no átomo de ouro (Au), a figura (b) destaca o anel hexagonal do bifenileno no átomo de ouro (Au) e a figura (c) destaca o anel octógono do bifenileno no átomo de ouro (Au).



Fonte: Autor, 2023.

O próximo cálculo realizado refere-se a energia de ligação da supercélula bifenileno/ $Cu_3Au(100)$. A energia de ligação é uma medida da estabilidade e intensidade da interação, e é fundamental para entender as propriedades estruturais e químicas dos materiais. No contexto da teoria do funcional da densidade (DFT), a energia de ligação pode ser obtida como a diferença de energia entre a estrutura da junção do bifenileno/ $Cu_3Au(100)$ e das estruturas isoladas. Essa diferença de energia é dada pela equação 5.1.

$$E_b = E_{BP/Cu_3Au} - (E_{BP} + E_{Cu_3Au}) \quad (5.1)$$

onde E_b é a energia de ligação, E_{BP/Cu_3Au} a energia do bifenileno sobre o $Cu_3Au(100)$, E_{BP} a energia do bifenileno e E_{Cu_3Au} a energia do auricuprido. Os cálculos foram realizados considerando a energia de ligação nas diferentes configurações de deposição do bifenileno sobre o $Cu_3Au(100)$ os resultados em elétron-volt (eV) são representados na tabela 5.1.

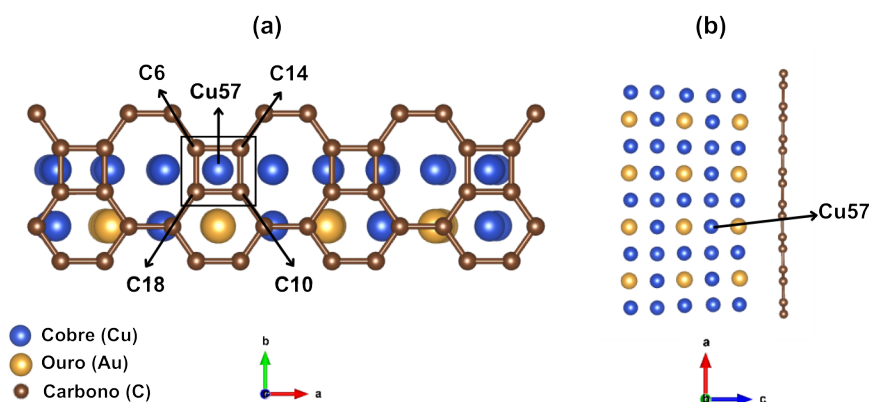
A partir dos resultados observa-se que na Terminação A, a configuração mais estável é a primeira (Configuração 1), representada pela figura 5.10 (a) com vista na direção c e 5.8 (b) com vista na direção b. Nesta configuração o substrato $Cu_3Au(100)$ possui terminações variadas de átomos de cobre e ouro, para realizá-la centralizou-se o anel quadrado, em destaque, do bifenileno no átomo de cobre Cu57.

Tabela 5.1 – Valores de energia de ligação obtidos conforme eq. 5.1 para as diferentes configurações propostas.

Configuração	Terminação		
	A	B	C
1	-3,30		
2	-3,19		
3	-3,29		
4		-2,56	
5		-2,56	
6		-2,55	
7			-3,50
8			-3,48
9			-3,48

Fonte: Autor, 2023.

Figura 5.10 – Supercélula Configuração 1 da Terminação A, apresenta os átomos do anel quadrado, em destaque, do bifenileno centralizados no átomo de cobre Cu57. Figura (a) com vista superior e figura (b) com vista lateral.

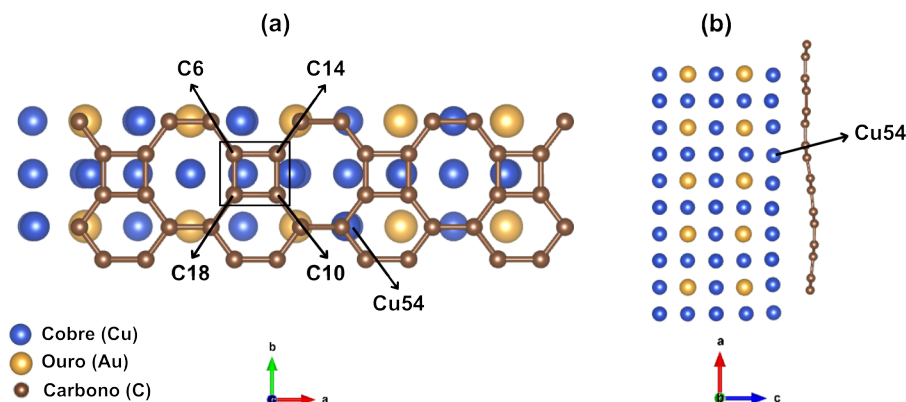


Fonte: Autor, 2023.

A supercélula tem um volume de $2036,03 \text{ \AA}^3$, os átomos da camada em destaque do bifenileno possuem distâncias de: $C6-C14 = 1,46 \text{ \AA}$, $C14-C10 = 1,44 \text{ \AA}$; $C10-C18 = 1,46 \text{ \AA}$; $C18-C6 = 1,44 \text{ \AA}$; a distância entre o bifenileno e a superfície do $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ é de $5,03 \text{ \AA}$.

Na Terminação B, a configuração com menor energia é a Configuração 5, o resultado pode ser observado na direção c na figura 5.11 (a) e na direção b na figura 5.11 (b). Esta deposição foi calculada utilizando o substrato metálico com terminações em cobre (Cu) e centralizado o anel quadrado, em destaque, do bifenileno no átomo Cu54, nota-se que após a relaxação, houve uma movimentação do átomo Cu54, que ao ser visto na direção c, encontra-se na direita inferior dos anéis do bifenileno, nesse cenário, ao inserir

Figura 5.11 – Supercélula Configuração 5 da Terminação B, apresenta os átomos do anel quadrado, em destaque, do bifenileno centralizados no átomo de cobre Cu54. Figura (a) com vista superior e figura (b) com vista lateral.



Fonte: Autor, 2023.

um filme de Au sobre a estrutura do Cu_3Au , é comum ocorrer a reconfiguração desta estrutura, dado que a configuração de equilíbrio é desconhecida.

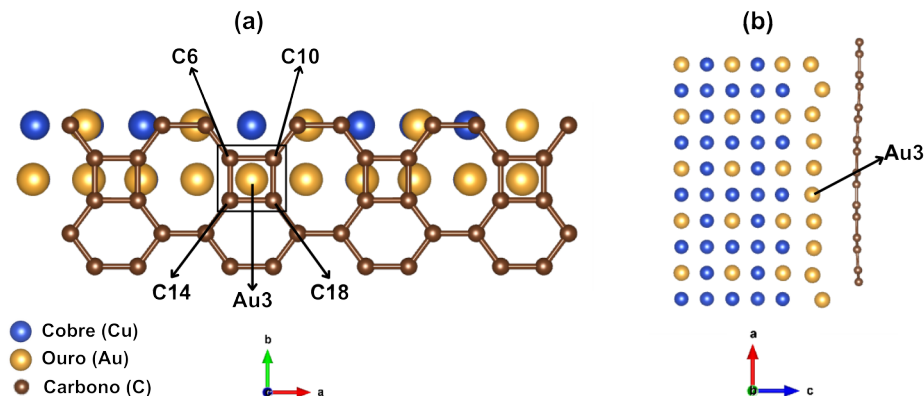
A quinta configuração apresenta uma supercélula com volume de $1651,22 \text{ \AA}^3$, e as distâncias entre os átomos do anel quadrado em destaque do bifenileno são: $C6-C14 = 1,47 \text{ \AA}$; $C14-C10 = 1,40 \text{ \AA}$; $C10-C18 = 1,47 \text{ \AA}$; $C18-C6 = 1,40 \text{ \AA}$, e a distância entre o bifenileno e a superfície do $Cu_3Au(100)$ é de $3,67 \text{ \AA}$. Além disso, observa-se que há uma corrugação do bifenileno neste sistema.

A Terminação C apresenta a Configuração 7 com a menor energia, representada pelas figuras 5.10 (a) com vista na direção c e 5.10 (b) com vista na direção b. Os cálculos foram realizados utilizando o substrato com terminações em ouro (Au), configurados para serem centralizados o átomo Au6 no anel quadrado destacado do bifenileno.

A partir dos cálculos observa-se que a supercélula apresenta um volume de $2127,58 \text{ \AA}^3$, as distâncias entre os átomos na camada destacada do bifenileno possuem as medidas de: $C6-C10 = 1,49 \text{ \AA}$; $C10-C18 = 1,46 \text{ \AA}$; $C18-C14 = 1,49 \text{ \AA}$; e de $C14-C6 = 1,46 \text{ \AA}$; já a distância entre o bifenileno e a superfície do $Cu_3Au(100)$ resultou em $3,36 \text{ \AA}$. Nota-se que os átomos de Au também movimentou-se pelo mesmo motivo da configuração 5, neste cálculo a disposição inicial foi estabelecida utilizando um filme monoatômico de Au "flat" sobre a superfície. Contudo, por meio dos cálculos, constatou-se que o filme de Au exibiu uma disposição "bucled" sobre a superfície do Cu_3Au .

Em todas as supercélulas observa-se a ausência de ligações químicas entre o bifenileno e a superfície metálica, indicando que a interação entre ambos é regida por forças de van der Waals. A partir dos resultados

Figura 5.12 – Supercélula Configuração 7 da Terminação C, apresenta os átomos do anel quadrado destacado do bifênileno centralizado no átomo de ouro Au6. Figura (a) com vista superior e figura (b) com vista lateral.



Fonte: Autor, 2023.

observa-se que a Configuração 7, da Terminação C tem a energia mais baixa. Além disso, os valores negativos encontrados em todas as deposições indica que o processo de adsorção do bifênileno sobre o Cu_3Au é exotérmico.

5.4 Estrutura eletrônica.

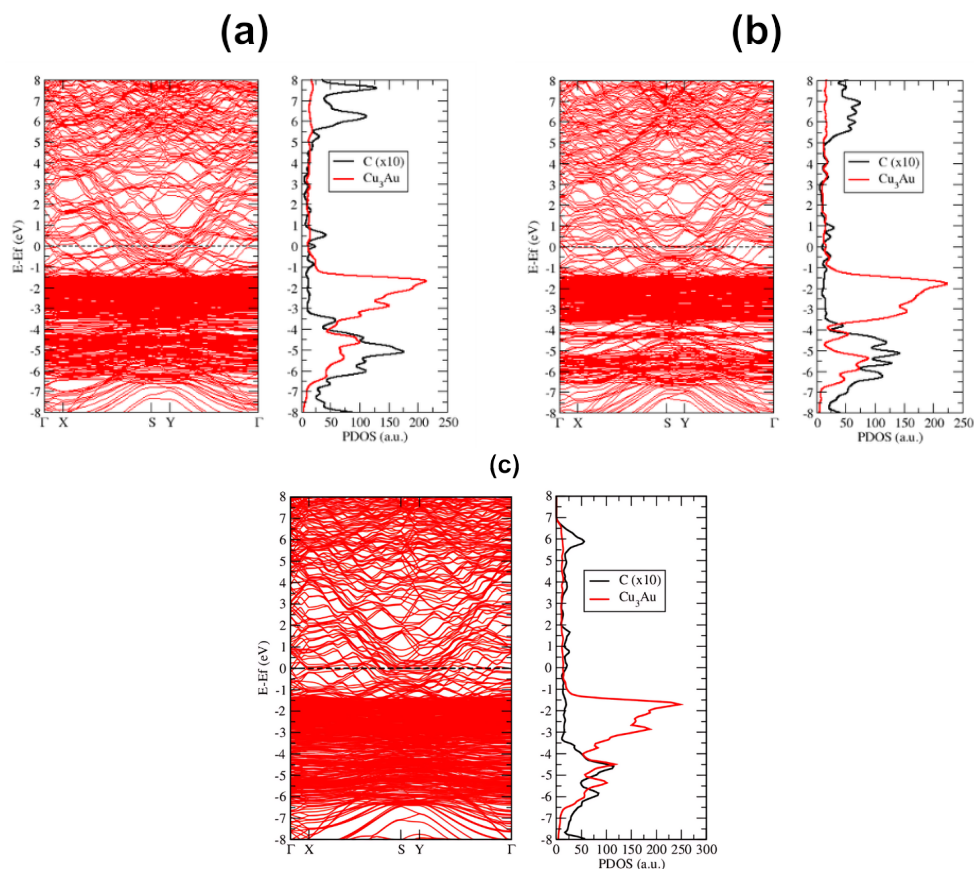
Uma vez determinada as estruturas mais estáveis e possíveis para o bifênileno crescido sobre o $Cu_3Au(100)$, levantamos então a estrutura eletrônica do bifênileno. Os resultados apresentados compactuam com as simulações realizadas por Yo Luo et al em 2021 (LUO et al., 2021), que indica que o bifênileno é um material metálico, pois possui níveis de energia cruzando o nível de Fermi, os estados metálicos são compostos majoritariamente por orbitais pz dos átomos de C.

Na figura 5.13 (a) há uma predominância de estados eletrônicos provenientes do bifênileno nas regiões entre -7 e -3 eV e de 5.5 a 8 eV. Nas Figuras 5.13 (b) e 5.13 (c) há um comportamento similar a este. Em todos os casos observamos que o bifênileno mantém seu caráter metálico.

5.4.1 Densidade de Cargas

Considerando as estruturas das supercélulas já relaxadas, calculou-se a densidade de carga das Configurações 1, 5 e 7. Uma abordagem comum para essa avaliação é a análise da carga de Voronoi e de Bader, que permitem determinar a distribuição de carga eletrônica em um material de forma precisa e localizada (HENKELMAN; ARNALDSSON; JÓNSSON, 2006).

Figura 5.13 – Estrutura de bandas mostrando multiplas camadas cruzando o nível de Fermi. A Configuração 1 da Terminação A (a) mostra um acúmulo de camadas entre -7 e -3 eV e de 5.5 a 8 eV. Na Terminação B, a figura (b) mostra a estrutura de bandas da Configuração 5 e um acúmulo de camadas entre -7 e -3 eV e de 5.5 a 8 eV, e a figura (c) mostra a estrutura de bandas da Configuração 7 da Terminação C e um acúmulo de camadas entre -7 e -3 eV e de 5.5 a 8 eV.



Fonte: Autor, 2023.

A análise de Voronoi foi realizada através do pós-processamento pelo Quantum Espresso, conforme descrito por (GIANNOZZI et al., 2009), como parte da saída do programa de projeção da densidade de estados nos orbitais atômicos. Nessa análise, a carga é distribuída dividindo o espaço em áreas atômicas distintas, conhecidas como células de Voronoi, onde não há sobreposição de densidades de carga, conforme explicado por (GUERRA et al., 2004). O Quantum Espresso fornece tanto a carga total por átomo, quanto a carga projetada nos orbitais para essa análise.

Uma vez que as superfícies de Voronoi são estabelecidas, a análise pelo método Bader, introduzido por Bader (BADER, 1991), divide o espaço em regiões de alta densidade de carga, denominadas "bacias", e regiões de baixa densidade, conhecidas como "vales", através do software Bader (HENKELMAN;

ARNALDSSON; JÓNSSON, 2006). Este software permite analisar as densidades eletrônicas geradas nos passos anteriores e calcular as cargas de Bader para cada átomo no sistema.

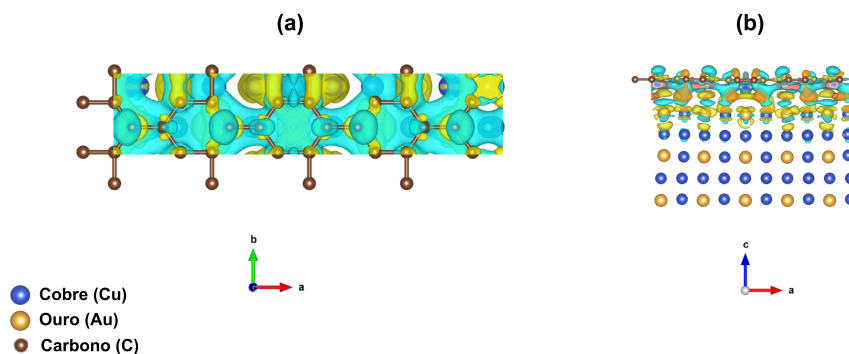
Após a análise de Bader, os resultados podem ser interpretados para entender a distribuição de carga nos átomos do sistema. Além disso, para obter uma melhor compreensão da redistribuição de carga após os processos de adsorção, calculamos as densidades de carga diferencial (DCD), definidas como

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{bip}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{Cu}_3\text{Au}}(\mathbf{r}), \quad (5.2)$$

onde ρ_{tot} representa a densidade eletrônica total para o sistema do bifenileno/ $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$, ρ_{bip} e $\rho_{\text{Cu}_3\text{Au}}$ são as densidades para o bifenileno e o $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$ isolados, respectivamente.

De acordo com os cálculos, a figura 5.14 (a) com vista superior e 5.14 (b) com vista lateral, representa a densidade da Configuração 1 da Terminação A. Através dos cálculos observa-se que houve uma transferência de carga eletrônica do Cu_3Au para o bifenileno, no total de $2,79 \times 10^{13} \frac{e^-}{\text{cm}^2}$.

Figura 5.14 – Análise de Bader realizada na Configuração 1 da Terminação A. A figura (a) representa a transferência de energia mostrada do lado superior, a figura (b) representa a transferência vista da lateral onde pode-se notar os pontos de maior troca.

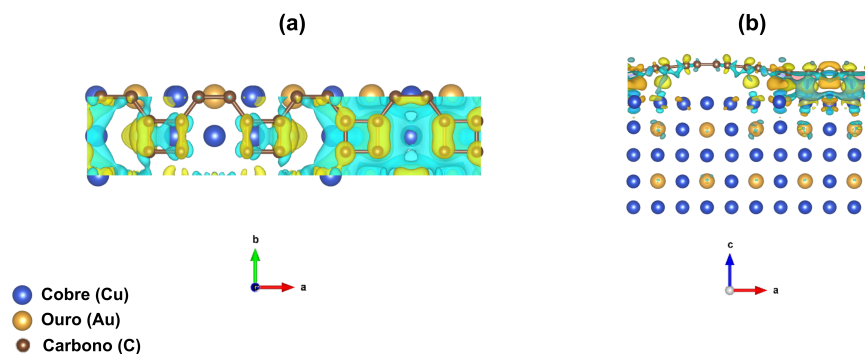


Fonte: Autor, 2023.

A segunda análise foi realizada considerando a Configuração 5 da Terminação B que pode ser observada na figura 5.15 (a) com vista superior e 5.15 (b) com vista lateral, os resultados mostrados indicam que, nesta configuração, houve um ganho de carga eletrônica de $1,43 \times 10^{12} \frac{e^-}{\text{cm}^2}$ por parte do bifenileno em relação ao substrato $\text{Cu}_3\text{Au}(100)$.

A última análise representada pelas figuras 5.16 (a) com vista superior e 5.16 (b) com vista lateral, mostra a Configuração 7 da Terminação C e novamente houve uma transferência de energia que beneficiou

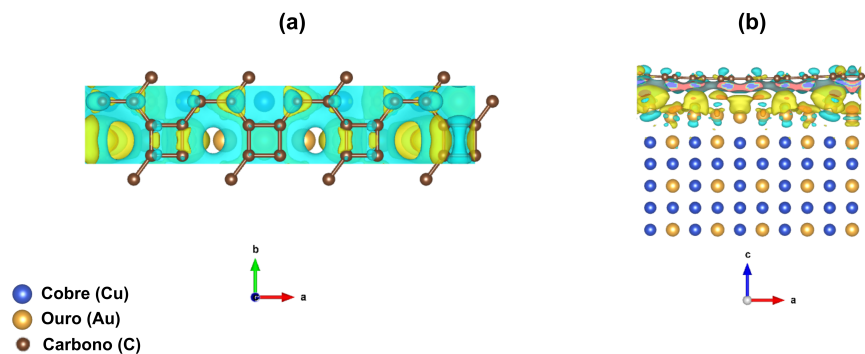
Figura 5.15 – Análise de Bader realizada na Configuração 5 da Terminação B. A figura (a) representa a transferência de energia mostrada do lado superior, a figura (b) representa a transferência vista da lateral onde pode-se notar os pontos de maior troca.



Fonte: Autor, 2023.

o bifenileno com um total de $5,8 \times 10^{11} \frac{e^-}{cm^2}$, ou seja, esta configuração indica uma menor transferência de carga eletrônica por parte do $Cu_3Au(100)$ pelo bifenileno.

Figura 5.16 – Análise de Bader realizada na Configuração 7 da Terminação C. A figura (a) representa a transferência de energia mostrada do lado superior, a figura (b) representa a transferência vista da lateral onde pode-se notar os pontos de maior troca.



Fonte: Autor, 2023.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste estudo, realizou-se simulações fundamentadas pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT) a respeito do comportamento do bifenileno sobre uma superfície metálica de $Cu_3Au(100)$, em diferentes configurações e terminações. Os resultados revelaram que o bifenileno sobre a superfície de $Cu_3Au(100)$ exibe uma organização estrutural ordenada.

Notamos ainda que a configuração mais estável é obtida quando o bifenileno é depositado sobre a camada de ouro sobreposta a superfície do $Cu_3Au(100)$. Já a adsorção se dá por um processo exotérmico e como não há uma ligação entre os átomos de carbono e o substrato, destacamos que a interação acontece por meio de forças de van der Waals. Outro ponto a ser considerado é a análise de Bader realizada nas simulações, a estrutura mais estável é a que apresentou uma menor troca de cargas entre o $Cu_3Au(100)$ e o bifenileno, apesar da energia de ligação ser maior. Além disso, na estrutura com terminação em átomos de Cu, a energia de ligação é a menor. Por outro lado há uma transferência de cargas significativas para o sistema com terminação em átomos alternados de Cu e Au. Desta forma, nosso estudo mostra que o Cu_3Au é uma plataforma interessante para crescimento do bifenileno, permitindo controlar a interação entre o bifenileno e o substrato através da manipulação da superfície do Cu_3Au .

É notável a contribuição que o estudo traz para a comunidade científica. Com base no modelo proposto torna-se possível a continuidade das investigações sobre o tema através de outras análises como por exemplo o comportamento magnético de uma monocamada de bifenileno depositada em superfícies metálicas. Enfim, sugere-se ainda, para fins de estudos futuros, realizar o experimento e produzir o bifenileno utilizando como base os resultados destas simulações.

REFERÊNCIAS

- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. Solid state. **Physics (New York: Holt, Rinehart and Winston) Appendix C**, 1976.
- ASKELAND, D. R.; FULAY, P.; WRIGHT, W. The science and engineering of materials, cengage learning. **Inc. USA**, 2010.
- BADER, R. F. A quantum theory of molecular structure and its applications. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 91, n. 5, p. 893–928, 1991.
- BALABAN, A.; RENTIA, C. C.; CIUPITU, E. Chemical graphs. 6. estimation of relative stability of several planar and tridimensional lattices for elementary carbon. **Revue Roumaine de Chimie**, EDITURA ACADEMIEI ROMANE CALEA 13 SEPTEMBRIE 13, SECTOR 5, BUCHAREST RO . . . , v. 13, n. 2, p. 231–+, 1968.
- BARATON, L. et al. On the mechanisms of precipitation of graphene on nickel thin films. **Europhysics letters**, IOP Publishing, v. 96, n. 4, p. 46003, 2011.
- BARTH, U. V.; HEDIN, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, IOP Publishing, v. 5, n. 13, p. 1629, 1972.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical review B**, APS, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.
- BOINTON, T. H. Cvd synthesis of graphene and advanced 2d materials. **2D Materials: Characterization, Production and Applications**, CRC Press, p. 1, 2018.
- BUTLER, S. Z. et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. **ACS nano**, ACS Publications, v. 7, n. 4, p. 2898–2926, 2013.
- CALLEJA, T. R. R. **Funcionalización de textiles mediante la aplicación de grafeno**. Tese (Doutorado) — Universitat Politècnica de València, 2022.
- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical review letters**, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.
- COTTA, A. et al. A combined leed and dft surface structure determination of cu₃au(001): Evidence of a surface stacking fault. **Surface Science**, v. 618, p. 167–172, 2013. ISSN 0039-6028. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602813002550>>.
- COTTA, A. et al. A combined leed and dft surface structure determination of cu₃au(001): Evidence of a surface stacking fault. **Surface Science**, v. 618, p. 167–172, 2013. ISSN 0039-6028. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602813002550>>.
- FAN, Q. et al. Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 372, n. 6544, p. 852–856, 2021.
- GIANNOZZI, P. et al. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. **Journal of physics: Condensed matter**, IOP Publishing, v. 29, n. 46, p. 465901, 2017.
- GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of physics: Condensed matter**, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.

- GÓES, C. B. D. d. et al. Cálculos baseados na teoria do funcional da densidade da estrutura eletrônica de calcogenídeos nanoestruturados. 2018.
- GUERRA, C. F. et al. Voronoi deformation density (vdd) charges: Assessment of the mulliken, bader, hirshfeld, weinhold, and vdd methods for charge analysis. **Journal of computational chemistry**, Wiley Online Library, v. 25, n. 2, p. 189–210, 2004.
- HAN, S. A. et al. Hexagonal boron nitride assisted growth of stoichiometric Al_2O_3 dielectric on graphene for triboelectric nanogenerators. **Nano Energy**, Elsevier, v. 12, p. 556–566, 2015.
- HENKELMAN, G.; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H. A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density. **Computational Materials Science**, Elsevier, v. 36, n. 3, p. 354–360, 2006.
- HERRING, C. A new method for calculating wave functions in crystals. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 57, p. 1169–1177, Jun 1940. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.57.1169>>.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Density functional theory (dft). **Phys. Rev.**, v. 136, n. 1964, p. B864, 1964.
- ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and surface forces**. [S.l.]: Academic press, 2011.
- JUDD, C. J. et al. Ullmann coupling reactions on $\text{Ag}(111)$ and $\text{Ag}(110)$; substrate influence on the formation of covalently coupled products and intermediate metal-organic structures. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 1, p. 14541, 2017.
- KITTEL, C.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- KOKALJ, A. Xcrysden—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, Elsevier, v. 17, n. 3-4, p. 176–179, 1999.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical review B**, APS, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996.
- KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical review b**, APS, v. 59, n. 3, p. 1758, 1999.
- KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical review b**, APS, v. 59, n. 3, p. 1758, 1999.
- LACKINGER, M. Surface-assisted ullmann coupling. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, v. 53, n. 56, p. 7872–7885, 2017.
- LAHIRI, J. et al. Graphene growth and stability at nickel surfaces. **New Journal of Physics**, v. 13, n. 2, p. 025001, feb 2011. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/13/2/025001>>.
- LELIS-SOUSA, R.; SOTOMAYOR, N.; DÁVILA, L. Investigation of electronic properties of the thienoacenes using first principles methods. In: AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. **AIP Conference Proceedings**. [S.l.], 2013. v. 1566, n. 1, p. 43–44.

LIU, H.; KONDO, H.; OHNO, T. Contact effects of nickel and copper on electron transport through graphene. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 86, p. 155434, Oct 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.155434>>.

LIU, X. et al. Study on the melt memory effect and melt recrystallization behavior of crystallizable biphenylene poly (arylene ether sulfone ketone). **Macromolecules**, ACS Publications, v. 55, n. 17, p. 7650–7662, 2022.

LUO, Y. et al. A first principles investigation on the structural, mechanical, electronic, and catalytic properties of biphenylene. **Scientific reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 1, p. 19008, 2021.

MARTIN, R. M. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004.

MELLO, H. A. d. **Introdução à Física dos Semicondutores**. São Paulo: Editora Nacional, 1975. ISBN sem ISBN.

MISHRA, N. et al. Graphene growth on silicon carbide: A review. **physica status solidi (a)**, v. 213, n. 9, p. 2277–2289, 2016. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.201600091>>.

MOMMA, K.; IZUMI, F. Vesta: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **Journal of Applied crystallography**, International Union of Crystallography, v. 41, n. 3, p. 653–658, 2008.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Physical review B**, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.

NELSON, D. Um bom artigo introdutório sobre quase-cristais. **Scientific American**, p. 33, 1986.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

OLIVEIRA, I. S. **Introdução à física do estado sólido**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005.

OLIVEIRA, M. A. P. H. de et al. Estados eletrônicos de superfície na face (111) do au, cu₃au e sulfeto sobre cu₃au por espectroscopia de fotoelétrons resolvida em ângulo (arpes). Universidade Federal de Minas Gerais, 2021.

PADILHA, A. F. Microestrutura e propriedades. **São Paulo: Hemus**, 1997.

PARSEGAN, V. A. **Van der Waals forces: a handbook for biologists, chemists, engineers, and physicists**. [S.l.]: Cambridge university press, 2005.

PATTERSON, J. D.; BAILEY, B. C. **Solid-state physics: introduction to the theory**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical review B**, APS, v. 33, n. 12, p. 8800, 1986.

- PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, APS, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.
- PLUTNAR, J.; PUMERA, M.; SOFER, Z. The chemistry of cvd graphene. **J. Mater. Chem. C**, The Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 6082–6101, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8TC00463C>>.
- PROCTOR, J. E.; ARMADA, D. M.; VIJAYARAGHAVAN, A. **An introduction to graphene and carbon nanotubes**. [S.l.]: CRC Press, 2017.
- RAMOS, R. de M. Produção do grafeno a partir da grafita natural. **Holos**, v. 2, p. 1–12, 2021.
- SÁ, T. G. M. de. Crescimento de “multicamadas” de grafeno epitaxial em substratos de sic à pressão atmosférica. **Universidade Federal de Minas Gerais**, 2011.
- SEGUNDO, J.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016.
- SEGUNDO, J. V.; VILAR, E. Graphene: A review of properties, production mechanisms and potential applications in energy systems. **Revista Eletronica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016.
- SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. **Density functional theory: a practical introduction**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2022.
- VANIN, M. et al. Graphene on metals: A van der waals density functional study. **Physical Review B**, APS, v. 81, n. 8, p. 081408, 2010.
- WANG, Q. H. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 11, p. 699–712, 2012.