



Universidade Estadual de Maringá  
Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Física

Dissertação de Mestrado

**Estudo teórico da dopagem com manganês e  
influência de defeitos pontuais nas  
propriedades estruturais e eletrônicas na  
rede de bifenileno 2D.**

Acadêmico: Lincoln Almeida Cavalcante

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Padilha

Maringá, 20 de maio de 2023



Universidade Estadual de Maringá  
Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Física

Dissertação de Mestrado

**Estudo teórico da dopagem com manganês e  
influência de defeitos pontuais nas  
propriedades estruturais e eletrônicas na  
rede de bifenileno 2D.**

Dissertação de mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Física da  
Universidade Estadual de Maringá, sob  
orientação do Professor Dr. José Eduardo  
Padilha, como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em Física

Acadêmico: Lincoln Almeida Cavalcante

Orientador: Prof. Dr. José Eduardo Padilha

Maringá, 20 de maio de 2023

# Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
<b>1 Introdução</b>	<b>4</b>
1.1 Nanomateriais . . . . .	4
1.2 Grafeno . . . . .	6
1.3 Bifenileno . . . . .	8
1.4 Aplicações . . . . .	9
1.5 Objetivos . . . . .	9
<b>2 Fundamentação Teórica</b>	<b>10</b>
2.1 O Problema Quântico de muitos corpos . . . . .	10
2.1.1 A aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	11
2.2 A Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	12
2.3 O teorema de Hohenberg-Kohn . . . . .	13
2.4 Equações de Kohn-Sham . . . . .	15
2.5 Funcionais de Troca e Correlação. . . . .	18
2.5.1 Aproximação da Densidade Local . . . . .	19
2.5.2 Aproximação generalizada de gradientes . . . . .	19
<b>3 Bifenileno Puro</b>	<b>21</b>
3.1 Propriedades Estruturais e Mecânicas . . . . .	21
3.2 Propriedades Eletrônicas . . . . .	22
<b>4 Bifenileno Dopado com Manganês</b>	<b>24</b>
4.1 O elemento dopante . . . . .	24
4.2 Dopagem substitucional . . . . .	25
4.2.1 Propriedades Estruturais . . . . .	25
4.2.2 Propriedades Eletrônicas . . . . .	26
4.2.3 Sistema $5 \times 5$ . . . . .	28

<b>5</b>	<b>Vacâncias em Bifenileno</b>	<b>39</b>
5.1	Propriedades Estruturais . . . . .	40
5.2	Propriedades Eletrônicas . . . . .	43
	<b>Conclusões</b>	<b>49</b>
<b>A</b>	<b>Apêndice</b>	<b>51</b>
A.1	Metodologia computacional . . . . .	51
<b>B</b>	<b>Perspectivas Futuras</b>	<b>52</b>
B.1	Dopagem adsorção . . . . .	52
B.2	Propriedades estruturais e eletrônicas do Bifenileno dopado com manganês	53
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>56</b>

# Agradecimentos

Agradeço à minha avó, Maria Neves Cavalcante Silva, que fez o possível e o impossível para que eu chegasse até aqui, sendo um exemplo de determinação e luta.

Ao Professor Doutor José Padilha, pela orientação desta pesquisa, bem como pelas contribuições durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos, Danilo de Paula Kuritza e Rafael Barbosa, pela amizade, apoio e contribuições ao longo do período em que me dediquei a este trabalho.

Aos meus colegas de sala, com quem convivi nos últimos anos, pelo companheirismo e pela troca de experiências.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá (PFI-UEM) pelo ambiente de ensino proporcionado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo financiamento para a realização desta pesquisa.

A todos os meus colegas que contribuíram, direta ou indiretamente, para que fosse possível chegar até aqui.

Muito obrigado a todos.

# Resumo

Neste trabalho, foram estudadas, através de cálculos de primeiros princípios utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com pseudopotenciais, uma rede de bifenileno 2D dopada com átomos de manganês. As propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas foram avaliadas, e também foi conduzido um estudo sobre as influências das monovacâncias e divacâncias na monocamada de bifenileno (BPN) nas propriedades elétricas e estruturais. Os resultados mostraram que a estrutura do BPN é construída a partir de três anéis: tetrágono, hexágono e octógono. Através da estrutura da banda, as características eletrônicas do material foram avaliadas, e a monocamada de BPN foi definida como metálica. Com a dopagem substitucional de átomos de Mn, foi possível induzir magnetismo na estrutura do BPN. Enquanto para as vacâncias na estrutura pura do BPN, observou-se que os defeitos de vacância têm um impacto significativo nas propriedades eletrônicas e mecânicas do bifenileno. Observou-se que as configurações de divacância são mais estáveis do que as monovacâncias. Para as monovacâncias, constatou-se que apresentam estados spin polarizados devido à presença de *dangling bonds* no sistema reconstruído, enquanto que nas divacâncias o sistema reconstruído não apresenta esse tipo de efeito. Em geral, os defeitos tipo vacâncias são responsáveis por alterações significativas nas propriedades eletrônicas do bifenileno, tornando-os importantes para estudos em nanoeletrônica e nanotecnologia.

**Palavras chave:** DFT, Manganês, Dopagem, Vacâncias, Caracterização.

# Abstract

In this work, a 2D biphenylene network doped with manganese atoms was studied through first principles calculations using Density Functional Theory (DFT) with pseudopotentials. Structural, electronic, and magnetic properties were evaluated, and a study was conducted on the influences of monovacancies and divacancies in the monolayer of biphenylene (BPN) on electrical and structural properties. Our results showed that the BPN structure is constructed from three rings: tetragon, hexagon, and octagon. Through band structure, we assessed the electronic characteristics of the material and defined the BPN monolayer as metallic. With the substitutional doping of Mn atoms, it was possible to induce magnetism in the BPN structure. While for vacancies in the pure BPN structure, it was observed that vacancy defects have a significant impact on the electronic and mechanical properties of biphenylene. It was observed that divacancy configurations are more stable than monovacancies. For monovacancies, it was observed that they exhibit spin-polarized states due to the presence of dangling bonds in the reconstructed system, while in divacancies, the reconstructed system does not exhibit this type of effect. In general, vacancy-type defects are responsible for significant alterations in the electronic properties of biphenylene, making them important for studies in nanoelectronics and nanotechnology.

**Keywords:** DFT, Manganese, Doping, Vacancies, Characterization.

# Lista de Figuras

1.1	Representação das possíveis configurações dimensionais do grafeno em 0D, um fulereno, em 1D, um nanotubo, em 2D temos uma camada de grafeno e em 3D temos um empilhamento de grafite. Fonte: [1] . . . . .	5
1.2	Estrutura química do grafeno . . . . .	6
1.3	Estrutura cristalina do bifenileno . . . . .	8
2.1	Ciclo autoconsistente de Kohn-Sham . . . . .	18
3.1	Estrutura atômica de uma rede de bifenileno 2D. A célula unitária primitiva quadrada é indicada pela região sombreada. . . . .	22
3.2	Estrutura de bandas do bifenileno. . . . .	23
3.3	a) Densidade total de e b) Densidade projetada de estados do bifenileno . .	23
4.1	Posições utilizadas para o átomo de Manganês para a dopagem substitucional.	25
4.2	Estrutura relaxada do bifenileno dopado com um único átomo de manganês para as posições a) POS-1 e b) POS-2. . . . .	26
4.3	a) Estrutura de bandas e b) Densidade de estados projetadas no orbital d do bifenileno dopado com Mn no sistema substitucional em uma configuração $3 \times 3$ . . . . .	27
4.4	Posições escolhidas para a dopagem no sistema $5 \times 5$ com dois átomos dopantes. Em azul, temos as posições do deslocamento no eixo x e em vermelho temos as posições do deslocamento no eixo y, as setas indicam as direções de deslocamento. O átomo sinalizado com um círculo foi o escolhido para ser fixado em uma posição. . . . .	28
4.5	As posições de dopagem da configuração $5 \times 5$ com deslocamento horizontal (ao longo do eixo x) (a-d) e vertical (ao longo y) (e-g) após o relaxamento, em marrom temos os átomos de carbono e em rosa o átomo de manganês. .	29
4.6	Energia em função da distância. Em vermelho temos a estrutura FF em preto a AF. . . . .	30
4.7	Estrutura de bandas do sistema $5 \times 5$ com deslocamento horizontal com dopagem substitucional. a) Posição B e b) Posição D. Em azul temos as contribuições <i>up</i> e em vermelhos temos as contribuições <i>down</i> . . . . .	30

4.8	Densidade de estados projetada do sistema $5 \times 5$ com deslocamento horizontal com dopagem substitucional. . . . .	31
4.9	Momento em função da distância para o deslocamento Horizontal. . . . .	32
4.10	Acoplamento magnético para as posições B e D nas configurações AF e FF do deslocamento horizontal. . . . .	33
4.11	Energia em função da distância para o deslocamento vertical. Em vermelho temos a estrutura FF em preto a AF. . . . .	34
4.12	Estrutura de bandas do sistema $5 \times 5$ com deslocamento vertical com dopagem substitucional. . . . .	35
4.13	Densidade de estados projetada do sistema $5 \times 5$ com deslocamento vertical com dopagem substitucional. . . . .	36
4.14	Momento em função da distância para o deslocamento vertical. . . . .	37
4.15	Acoplamento magnético para as posições B e D nas configurações AF e FF do deslocamento vertical. . . . .	38
5.1	Posições definidas para as vacâncias . . . . .	40
5.2	Estrutura reconstruída dos defeitos do tipo monovacância e divacância no bifenileno. Os átomos em vermelho representam a região do defeito que sofreu uma reconstrução. . . . .	42
5.3	Imagens STM simuladas por DFT, para os defeitos: (a-d) SV-1; (e-h) DV-1; (i-l) DV-2. As imagens de STM foram simuladas usando uma voltagem entre a ponta e a amostra de -1.0V, -0.5V, 0.5V e 1.0V. . . . .	43
5.4	Estrutura de Bandas da configuração SV-1-AF e Pristine. . . . .	45
5.5	Estrutura de Bandas da configuração SV-1-FF e Pristine. . . . .	45
5.6	Densidade de Estados AF e FF da configuração SV-1. . . . .	45
5.7	Densidade de Estados Projetada AF e FF da configuração SV-1. As linhas em preto são a PDOS do sistema pristine, em vermelho temos da vacância, em azul temos do átomo que fica com uma dangling-bond e em verde do átomo de um átomo afastado da região do defeito. . . . .	46
5.8	Estrutura de Bandas da configuração DV-1. . . . .	47
5.9	Densidade de Estados da configuração DV-1 e Densidade P. As linhas em vermelho são a PDOS do sistema pristine e em azul temos da vacância . . . . .	47
5.10	Densidade de Estados para defeito DV-1. . . . .	47
5.11	Estrutura de Bandas da configuração DV-2. . . . .	48
5.12	Densidade de Estados da configuração DV-2. As linhas em vermelho são a PDOS do sistema pristine e em azul temos da vacância. . . . .	48
5.13	Densidade de Estados projetada para defeito DV-2. . . . .	48
B.1	Posições utilizadas para o átomo de Manganês para a dopagem adsorvida . . . . .	52
B.2	Estrutura relaxada do bifenileno dopado com um único átomo de manganês para as posições de dopagem. . . . .	53

B.3	Estrutura de bandas do bifenileno dopado com Mn no sistema adsorvido em configuração 3x3. . . . .	54
B.4	Densidade de estados projetada do bifenileno dopado com Mn no sistema adsorvido em configuração 3x3. . . . .	54
B.5	Estrutura de bandas do bifenileno dopado com Mn no sistema adsorvido em configuração 6x6. . . . .	55
B.6	Densidade de estados projetada do bifenileno dopado com Mn no sistema adsorvido em configuração 6x6 . . . . .	55

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Nanomateriais

O prefixo nano é derivado da palavra grega *nánnos* e significa “anão”. Na era moderna essa palavra é um termo técnico usado em qualquer unidade de medida, significando um bilionésimo dessa unidade (em notação científica  $10^{-9}$ ). Um nanômetro, por exemplo, equivale a um bilionésimo de um metro ( $1 \text{ nm} = 1/1.000.000.000 \text{ m} = 10^{-9} \text{ m}$ ) ou aproximadamente a distância ocupada por cerca de 5 a 10 átomos, empilhados em linha [2]. A compreensão dos nanomateriais vem de uma linha de pesquisa dedicada ao estudo de materiais com ao menos uma dimensão na escala nanométrica [3], Onde o número de átomos ou moléculas que formam o material estão diretamente ligados as propriedades físico-químicas, que surgem devido às restrições impostas, e a reatividade.

Desde que se percebeu que os materiais em nanoescala possuem propriedades e comportamentos diferentes daqueles em escala macroscópica, os estudos a esse respeito tem crescido muito. A área de pesquisa e desenvolvimento dos nanomateriais, denominada nanociência, é ampla, multidisciplinar e se baseia em diversos tipos de materiais: polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais [2]. Richard Feynman, físico estadunidense e ganhador do Prêmio Nobel, introduziu o conceito de nanotecnologia em 1959. Em um discurso durante a reunião anual da American Physical Society, ele explicou que as leis da natureza possibilitavam trabalhar nos níveis atômicos e molecular, mas a falta de equipamentos e técnicas apropriadas limitavam isso [3].

Os nanomateriais podem ser utilizados em diversas aplicações, as quais podemos citar produção de energia, aplicações biomédicas, proteção ambiental, tecnologia da informação, alimentos e agricultura. Como destaque, temos os nanomateriais à base de carbono, pois este elemento tem características fascinantes: além de estar presente nos seres vivos, ele possui distintas hibridações, fato que o possibilita gerar diferentes ligações químicas com diferentes orientações. Por causa dessas características, o carbono possui vários alótropos (grafite e diamante são os mais conhecidos) e pode gerar diversas nanoestruturas: folhas simples de grafeno, nanotubos de carbono, fibras de carbono, fulerenos e nanodiamantes. O carbono também pode fazer ligações com quase todos os elemen-

tos químicos, gerando uma grande variedade de moléculas e compostos com diferentes propriedades físicas e químicas [4].

A determinação das propriedades de um material não é dada somente em função do seu tamanho, mas também pela sua dimensionalidade, sendo este um dos parâmetros mais significativos. Esse fato é especialmente relevante no caso de materiais de carbono  $sp^2$ . Na figura 1.1 temos uma representação das possíveis organizações de uma estrutura de carbono, na qual podemos observar que se apenas uma dimensão for restrita, teremos um material em forma de camadas ou 2D. Se duas dimensões forem limitadas, teremos um material na forma de fio ou 1D. O material 0D, por sua vez, ocorre quando todas as dimensões estiverem restringidas [5].

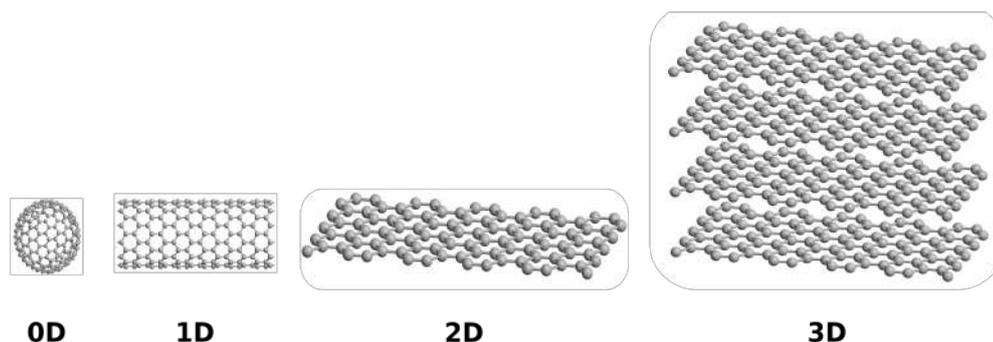


Figura 1.1: Representação das possíveis configurações dimensionais do grafeno em 0D, um fulereno, em 1D, um nanotubo, em 2D temos uma camada de grafeno e em 3D temos um empilhamento de grafite. Fonte: [1]

Quando se tem a intenção de compreender a ordem cronológica das descobertas das diferentes formas dimensionais do carbono, um bom ponto de partida é o grafite, um alótropo do que ocorre naturalmente na geologia metamórfica a partir da redução de materiais sedimentares de carbono [6]. Tem seu primeiro uso relatado na decoração de cerâmicas na era Neolítica [7]. No fim da idade média, a estabilidade do grafite a altas temperaturas tornou possível a aplicação como material refratário no revestimento de moldes de fundição [8]. Por ser naturalmente uma rocha macia, sua estrutura laminar em camadas tinha grande facilidade de ser delaminada em folhas finas separadas.

Durante a investigação sobre a reatividade química do grafite, a sua produção se deu através de sucessivos tratamentos oxidativos, relatada pela primeira vez em 1859 por Brodie [9]. Posteriormente, foram investigadas várias estratégias para reduzir óxidos de grafite a fim de restaurar as propriedades da grafite. Um desses métodos de redução em ambiente alcalino foi relatado em 1962, que produziu lamelas de grafite na ordem de espessura a nível atômico [10]. As pesquisas científicas sobre a estrutura laminar e monocamadas de grafite têm avançado gradualmente, acompanhadas por estudos teóricos que buscam compreender as propriedades dessa forma de grafite em escala atômica. Em termos experimentais, a principal preocupação é determinar se as monocamadas são sufi-

cientemente estáveis para existir independentemente ou se as flutuações térmicas dentro da camada ultrapassam as ligações covalentes e provocam a sua desintegração.

Em 1948, foram produzidos poucos flocos de grafite em camadas, e só em 1987 as monocamadas foram identificadas como grafeno [11]. No entanto, foi somente em 2004 que Novoselov et al. conseguiram demonstrar de forma convincente a existência do grafeno, utilizando o método de clivagem micromecânica, processo que envolve a repetida separação de camadas de grafite com fita adesiva [12, 13]. Desde os acontecimentos de 2004, vários materiais, com estruturas semelhante ao grafite passaram a ser estudadas, os quais passaram a ser conhecido como materiais em camadas, onde se pode citar os dicalcogenetos metálicos de transição [14], o fósforo preto [15], e o nitreto de boro hexagonal [16]. O interesse em se compreender as propriedades de outros materiais 2D é anterior a demonstração do grafeno, porem, o crescente interesse pela investigação do grafeno estimulou um crescimento geral no estudo da área.

## 1.2 Grafeno

O grafeno é uma estrutura bidimensional composta por uma única camada de átomos de carbono organizados em uma rede hexagonal como se pode observar na figura 1.2. Embora tenha sido isolado pela primeira vez em 2004, observou-se um grande interesse por pesquisas em materiais baseados em grafeno nos últimos anos. Andre Geim e Konstantin Novoselov receberam o Prêmio Nobel de Física de 2010 por suas inovações relacionadas ao grafeno [17].

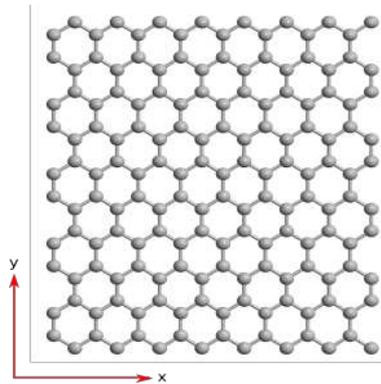


Figura 1.2: Estrutura química do grafeno

Uma vez que cada átomo de carbono no grafeno tem hibridização  $sp^2$ , possuindo ao todo três ligações a outros átomos de carbono vizinhos. A quarta ligação, é uma ligação  $\pi$ , que tem orientação para fora do plano, na direção  $z$  [18]. Sua hibridização é uma combinação dos orbitais  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$ . Em sua fase hexagonal, os três átomos de carbono distintos se fortalecem realizando ligação covalente forte, onde todos apresentam hibridização  $sp^2$ , cada átomo de carbono fica com um elétron livre. O orbital  $p_z$  do grafeno tem um papel crucial no comportamento químico e físico deste material [19].

O grafeno puro é considerado um semimetal único, uma vez que sua bandas de condução e bandas de valência se encontram nos pontos de Dirac [20]. Os orbitais  $p$  que formam ligações  $\pi$  lhe proporcionam uma alta mobilidade em temperatura ambiente. Uma das propriedades significativas do grafeno é a sua condutividade elétrica, o que lhe proporciona uma grande quantidade de aplicações tecnológicas. [19].

Algumas abordagens são utilizadas com a finalidade de modificar as propriedades do grafeno em escala atômica com o objetivo de potencializar suas aplicações. Uma delas é a introdução de defeitos, vacâncias atômicas ou deslocamentos, que podem levar à desordem local ou não local, ocasionando a quebra de simetria. [21]. Uma segunda abordagem promissora é a funcionalização química, que permite a modificação das propriedades atômicas e eletrônicas do grafeno. Isso pode ser alcançado através da substituição parcial de átomos de carbono na rede 2D por dopantes, da decoração de defeitos com dopantes, ou da interação covalente de átomos ou moléculas com a rede de grafeno. Essa abordagem pode levar à formação de materiais multicamadas ou à interação com diferentes substratos, gerando novas propriedades eletrônicas em comparação com as redes independentes de grafeno [21].

Do estudo das diferentes formas alotrópicas do grafeno, identificou-se várias estruturas que apresentavam propriedades únicas; como exemplos dessas estruturas temos os fulerenos, os nanotubos e as nanofitas. O grafite e o diamante são os alótropos do carbono mais comuns [22]; um terceiro alótropo foi identificado em 1985 por Kroto et al. [23] como  $C_{60}$ , onde mais tarde recebeu o nome de buckminsterfulereno ou simplesmente fulereno [24]. São moléculas compostas por uma estrutura fechada do tipo gaiola, que pode apresentar diferentes formas e tamanhos, sendo a mais comum a buckminsterfulereno. Pode ser sinterizado por vaporização de carbono e várias outras configurações [25].

Os nanotubos de carbono foram descobertos pela primeira vez em 1991 pelo físico japonês Sumio Iijima [26]. Ele observou que na fuligem de carbono produzida durante a síntese dos fulerenos havia algumas estruturas que pareciam tubos longos e finos. Esses tubos eram feitos de átomos de carbono arranjados em uma treliça hexagonal, semelhante à forma como o grafite é arranjado, mas com um arranjo diferente em três dimensões.

A descoberta de nanotubos de carbono por Iijima despertou grande interesse na comunidade científica, e pesquisadores de todo o mundo começaram a estudar suas propriedades e possíveis aplicações. Nos anos desde sua descoberta, descobriu-se que os nanotubos de carbono têm várias propriedades únicas que os tornam úteis em uma ampla variedade de aplicações.

No início dos anos 2000, os pesquisadores começaram a explorar maneiras de sintetizar os nanotubos em quantidades maiores, bem como manipular suas propriedades por meio de vários métodos, como dopagem, funcionalização e hibridação com outros materiais. Hoje, os nanotubos de carbono são usados em uma ampla gama de aplicações, inclusive em eletrônicos, armazenamento de energia, sensores e muito mais.

## 1.3 Bifenileno

Com os recentes avanços tecnológicos e as descobertas ocorreram após a explosão dos estudos de materiais bidimensionais, com o intuito de se otimizar as propriedades eletrônicas dos nanotubos para as mais diversas aplicações, se viu foi o surgimento de vários alótropos planares do carbono, e muito outros foram previstos [27]. Dentre esses materiais, um estudo experimental o qual identificou um alótropo de carbono 2D chamado de bifenileno (BPN) figura 1.3, o qual apresenta estrutura planar com anéis de carbono com quatro, seis e oito átomos.

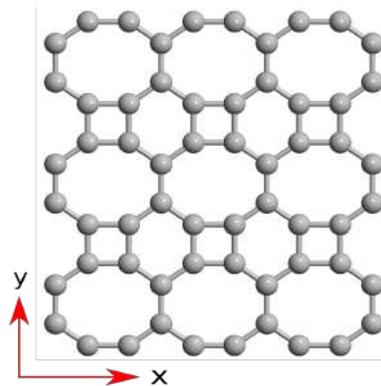


Figura 1.3: Estrutura cristalina do bifenileno

Todavia, realizar a caracterização das propriedades desses alótropos se mostrou uma tarefa difícil, em função da repetição de estruturas não hexagonais ao longo de uma dimensão em nanoestruturas de carbono sintetizadas. Recentemente, houve um avanço significativo na síntese da rede de bifenileno (BPN), com átomos de carbono hibridizado. Esse progresso foi proposto por Fan *et al.* [28].

O processo realizado por Fan consistia na fusão lateral de diferentes cadeias poliméricas, conhecido como HF-zipping, que ocorria através de reações químicas entre os pares de hidrogênio e flúor que se ligam aos carbonos de diferentes próximas. Para a síntese do BPN, cadeias de poli(2,5-difluoro-para-fenileno) (PFPP) são alinhadas sobre um substrato de ouro (Au) e a posição correta dos pares de carbono e flúor é fundamental para a formação da rede de BPN [28].

Caso as cadeias poliméricas fossem de poli(para-fenileno), o resultado seria a formação de grafeno. No entanto, a peculiaridade desse processo de síntese é que ele permite a formação de uma estrutura mista entre o BPN e o grafeno, com propriedades únicas e promissoras. Essa estrutura mista pode ter potencial para diversas aplicações, incluindo eletrônica, catalisadores e dispositivos optoeletrônicos.

## 1.4 Aplicações

Quando comparado ao grafeno, o BPN possui algumas vantagens a mais em algumas aplicações específicas, dentre elas podemos citar a possibilidade de ser usada como um ânodo de baterias de íons de sódio [29,30] em função da capacidade de adsorver íons de sódio. Ou ainda aplicações potenciais no campo de dispositivos eletrônicos e fotocatalises [31]. Luo *et al.*, [32] propuseram em seu trabalho o BPN como um material com aplicações na catálise química. Outra aplicação foi identificada por Ren *et al.*, [33], o qual observou que uma camada de bifenileno, quando dopada com metais de transição, apresentava propriedades magnéticas, sugerindo aplicações na spintrônica.

## 1.5 Objetivos

De modo geral, o objetivo deste trabalho é estudar as propriedades estruturais e eletrônicas de um novo alótropo do carbono, o BPN, a partir de métodos de primeiros princípios, por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Especificamente, pretendemos estudar as propriedades eletrônicas e magnéticas das nanofolhas de BPN em função de: (i) dopagem com átomos de manganês (Mn); (ii) defeitos estruturais formados por monovacâncias e divacâncias.

# Capítulo 2

## Fundamentação Teórica

Aqui, serão abordados os temas relacionados a teoria utilizada no estudo do BPN. O capítulo é dividido em duas seções, primeiramente se discutiu o problema quântico de muitos corpos e depois a teoria do funcional da densidade (DFT).

### 2.1 O Problema Quântico de muitos corpos

Sistemas quânticos de muitos corpos são modelos de inúmeras partículas interagindo entre si, descritas pelas equações da mecânica quântica [34]. A equação de Schrödinger tem todas as informações necessárias para se determinar o estado de um sistema de muitos corpos [35], todavia, existem poucos sistemas nos quais é possível se determinar uma solução analítica, em sua maioria trata-se de sistemas nos quais é inviável se obter uma resposta, mesmo quando se utilizando de aproximações matemáticas se ver como impraticável até mesmo quando em uso de meios computacionais, uma vez que temos um sistema muito grande.

Desvendar a estrutura eletrônica de moléculas e sólidos, abordando o problema quântico de muitos corpos, continua a ser um dos desafios mais significativos da mecânica quântica ao longo do último século [36]. Semelhante à sua contraparte na mecânica clássica, esse problema escapa às soluções analíticas, mas existem diversas estratégias iterativas que, teoricamente, oferecem uma solução numérica precisa [37]. Essas abordagens são fundamentadas no cálculo variacional e na compreensão abrangente do conjunto completo de funções de onda inerentes a um sistema específico. No entanto, a maioria dessas técnicas requer recursos computacionais substanciais e enfrenta um escalonamento altamente desfavorável à medida que o tamanho do sistema aumenta. Como resultado, esses cálculos geralmente se limitam a sistemas com aproximadamente dez elétrons [38].

Partindo dessa ideia, temos então que um sistema quântico de muitos corpos pode ser determinado a partir da solução da equação de Schrödinger, descrita como:

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

A equação 2.1 é conhecida como a equação de autovalor, em que  $\hat{H}$  representa operador hamiltoniano do sistema,  $E$  é a energia total e  $\Psi(\vec{r})$  é a função de onda. É válido observar que para esse sistema, a função de onda é dependente de das coordenadas espaciais dos elétrons e dos núcleos. Logo, temos que a equação não abrange as soluções dependentes do tempo.

Para um sistema composto por muitos átomos, temos as interações entre os elétrons e os núcleos, de tal forma que a hamiltoniana é descrita conforme a equação 2.2.

$$\hat{H} = T_e(\vec{r}) + T_N(\vec{R}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r}) + V_N(\vec{R}) \quad (2.2)$$

,onde  $T_e(\vec{r})$  é o operador energia cinética dos elétrons,  $T_N(\vec{R})$  é o operador energia cinética nuclear,  $V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R})$  é o operador energia potencial entre os elétrons e núcleos,  $V_e(\vec{r})$  é o operador energia potencial entre os elétrons e  $V_N(\vec{R})$  é o operador energia potencial entre os núcleos.

Uma solução analítica e exata para esse sistema não é conhecida, deste modo se faz necessário o uso de algumas aproximações que tornem possíveis alguma solução para esse problema.

### 2.1.1 A aproximação de Born-Oppenheimer

Temos que os núcleos dispõem de uma massa 1836 vezes maior que a dos elétrons, o que faz com que o movimento dos elétrons seja muito mais rápido que o movimento dos núcleos, a aproximação de Born-Oppenheimer, ou aproximação dos núcleos fixos, possibilita uma simplificação do problema separando os movimentos dos núcleos e dos elétrons [10]. Desta análise, podemos dizer que os elétrons têm uma resposta quase que imediata ao movimento dos núcleos. Assim, pode-se considerar que o termo do hamiltoniano que corresponde a energia cinética nuclear como sendo muito menor que o do elétron. Fato que possibilita considerar os núcleos como fixos. Nessas condições podemos desprezar o termo de interação núcleo-núcleo se reduz a uma constante, e pode ser omitido da equação por uma redefinição na escala de energia.

Deste modo, o hamiltoniano pode ser escrito como um hamiltoniano eletrônico mais um termo de energia potencial dos núcleos:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + V_N(\vec{R}) \quad (2.3)$$

onde  $\hat{H}_{el}$  é dado por

$$\hat{H} = T_e(\vec{r}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r}) \quad (2.4)$$

Desde modo a equação de Schrödinger a fica no formato:

$$\hat{H}\Psi(r^N) = E_i\Psi_i(r^N) \quad (2.5)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano eletrônico,  $\Psi(r^N)$  é a função de onda eletrônica e  $E_i$  é a energia eletrônica.

$$\left[ T_e(\vec{r}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}) + V_e(\vec{r}) \right] \Psi(r^N) = E_i \Psi_i(r^N) \quad (2.6)$$

Portanto, uma vez que se conheça  $\Psi(r^N)$ , é possível utilizar as coordenadas dos núcleos para se calcular a energia total do sistema, considerando as interações eletrostáticas entre elétrons e núcleos. Permitindo obter a energia total  $E$  do sistema como função das coordenadas dos núcleos. Logo, a função de onda  $\Psi$  depende apenas de  $3n$  variáveis espaciais, isto é, três coordenadas, e permite ter informações necessárias para o cálculo dos observáveis. Um desses, é a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . Então, entramos agora no DFT, que tem como ponto principal utilizar a densidade eletrônica como a variável central para descrever a estrutura eletrônica de sistemas moleculares e materiais, permitindo a obtenção de outros observáveis do sistema a partir dela.

## 2.2 A Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é uma abordagem essencial na física e na química que se baseia na análise detalhada das estruturas eletrônicas. Ela tem uma ampla gama de aplicações, incluindo o cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais de novos materiais [39], a previsão das propriedades de superfícies e interfaces de materiais [40], bem como o estudo do comportamento eletrônico de defeitos e impurezas [41]. A DFT oferece um equilíbrio valioso entre precisão e custo computacional, tornando-a particularmente útil para analisar sistemas moleculares complexos [42]. Os problemas que podem ser abordados por meio desta técnica englobam determinar estruturas eletrônicas, distribuições de carga e spin, geometrias moleculares e a energia associada as vias de reação.

A base da DFT reside no conceito do funcional de densidade, uma função matemática que descreve a distribuição da densidade eletrônica em um sistema. A partir dessa densidade, torna-se possível calcular todas as propriedades relevantes do sistema. O DFT é conhecido por ser um método aproximado, porém, com um custo computacional mais acessível em comparação com abordagens baseadas em funções de onda. Essa característica faz com que seja uma ferramenta valiosa em áreas que incluem a físico-química e a ciência dos materiais [43].

O ponto de partida para compreender o DFT é o Teorema de Hohenberg-Kohn (HK) [44], que representa o fundamento essencial dessa teoria. O teorema estabelece que sistemas estacionários compostos por várias partículas podem ser caracterizados exclusivamente pela densidade do estado fundamental [45]. Essa densidade é uma função tridimensional que descreve o número de elétrons encontrados em um volume dado e contém todas as informações essenciais sobre o sistema. Conseqüentemente, conforme a ideia central do HK, todos os observáveis podem ser determinados em função do funcional da

densidade, representado por  $\rho(\vec{R})$  [46]. Nas seções seguintes, exploraremos dois teoremas fundamentais que solidificam a base dessa teoria.

## 2.3 O teorema de Hohenberg-Kohn

**Primeiro Teorema:** *O potencial externo  $v(\vec{r})$  ao qual os elétrons estão sob efeito é um funcional único da densidade  $\rho(\vec{r})$ .*

Desta forma, ao minimizar a energia total em função da densidade eletrônica é possível encontrar o estado fundamental do sistema. Uma vez que a energia total é um observável, podemos escrevê-la como sendo uma função da densidade eletrônica.

$$E[\rho(\vec{r})] = \hat{T}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_e[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_{Ne}[\rho(\vec{r})] \quad (2.7)$$

Efetuada as seguintes substituições

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \hat{T}[\rho(\vec{r})] + \hat{V}_e[\rho(\vec{r})] \quad (2.8)$$

e

$$E_{Ne}[\rho(\vec{r})] = \int [\rho(\vec{r})] V_{Ne} d\vec{r} \quad (2.9)$$

temos que:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int [\rho(\vec{r})] V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[[\rho(\vec{r})]] \quad (2.10)$$

O primeiro termo da equação 2.10 corresponde a energia potencial devido à interação núcleo-elétron e a segunda parte corresponde ao *funcional de Hohenberg-Kohn*, também conhecido como funcional universal, com validade em quaisquer sistemas com  $n$  elétrons.

Para provarmos o teorema, primeiramente precisamos considerar um sistema o qual esteja sujeito a vários potenciais externos de maneira que possa ser definida como um conjunto  $\nu$ , formado pelos potenciais externos que satisfaçam o problema de autovalores:

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2.11)$$

para o estado fundamental, a equação assume o formato:

$$\hat{H} |\Psi_0\rangle = E_0 |\Psi_0\rangle \quad (2.12)$$

Supondo uma redução ao absurdo, podemos considerar que existem dois potenciais diferentes,  $V$  e  $V'$ , que levam ao mesmo estado  $|\Psi\rangle$ . Como potenciais que diferem por uma constante são equivalentes, podemos então escrever:

$$H |\Psi\rangle = E_0 |\Psi\rangle \Rightarrow (\hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}) |\Psi\rangle = E_0 |\Psi\rangle \quad (2.13)$$

$$H' |\Psi'\rangle = E'_0 |\Psi'\rangle \Rightarrow (\hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}') |\Psi'\rangle = E'_0 |\Psi'\rangle \quad (2.14)$$

Supondo que  $|\Psi\rangle = |\Psi'\rangle$  e fazendo 2.13 - 2.14, chegamos em:

$$(\hat{V} - \hat{V}') |\Psi\rangle = (E_0 - E'_0) |\Psi\rangle \quad (2.15)$$

$$(\hat{V} - \hat{V}') = (E_0 - E'_0) = cte \quad (2.16)$$

$$\hat{V} = \hat{V}' + cte \quad (2.17)$$

Todavia,  $\hat{V} - \hat{V}'$  são equivalentes, logo, é possível constatar que para cada estado  $|\Psi\rangle$  existe um potencial distinto.

**Segundo Teorema:** Segundo esse teorema, a energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  é mínima para a densidade  $\rho(\vec{r})$  correspondente a um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ .

De acordo com esse teorema, se conhecemos uma densidade eletrônica que satisfaz as condições de contorno e esteja associada a um potencial externo, então ela fornecerá um valor maior que a energia do estado fundamental. Uma vez que a função de onda também é um funcional da densidade,  $\Psi[\rho]$ , a energia do sistema é dada da seguinte forma:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (2.18)$$

onde pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (2.19)$$

Como  $F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle$  é considerado um funcional universal, logo para qualquer sistema de N elétrons ele é o mesmo, temos então que:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (2.20)$$

e para o estado fundamental, ficamos com:

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle \quad (2.21)$$

Uma vez que  $\rho_0$  determina  $\Psi_0$  e  $\rho$  determina  $\Psi$ , ficamos com:

$$E[\Psi_0] < E[\Psi] \quad (2.22)$$

resultante em:

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (2.23)$$

$$F_{HK}[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle < F_{HK}[\rho] + \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (2.24)$$

$$E[\rho_0] < E[\rho] \quad (2.25)$$

Todavia, tinham ainda um grande problema em determinar a densidade  $\rho(\vec{r})$  para sistemas reais, e foi somente com a colaboração de Sham que foi possível resolver esse problema.

## 2.4 Equações de Kohn-Sham

Na seção anterior, demonstrou-se que o Teorema de Hohenberg-Kohn estabelece que a energia total de um sistema no seu estado fundamental, composto por muitos elétrons, é expressa como um funcional da densidade eletrônica [34]. No entanto, esse teorema não fornece uma forma explícita para esse funcional. Consequentemente, desde os trabalhos pioneiros de Hohenberg e Kohn, várias aproximações se desenvolveram para abordar essa lacuna, e uma das abordagens notáveis é o formalismo de Kohn-Sham.

Para compreender o esquema proposto por Kohn-Sham, é necessário considerar que o funcional da densidade eletrônica total pode ser dividido em três termos distintos: a energia cinética, a energia de interação e o potencial externo, representados como:

$$E[n] = T[n] + V[n] + U[n] \quad (2.26)$$

Primeiramente, é importante notar que a energia cinética pode ser decomposta em dois componentes: a energia cinética de partículas independentes,  $T_s[n]$ , e a energia de correlação,  $T_c[n]$ . A expressão para a energia cinética de partículas independentes,  $T_s[n]$ , é dada por:

$$T_s[n] = T_s(\phi(r)) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) d^3r \quad (2.27)$$

Essa expressão descreve a contribuição da energia cinética em um sistema de partículas independentes, onde  $\phi_i$  representa as funções de onda de cada partícula. A complexidade dos cálculos envolvendo a função de onda total  $\psi$ , que captura os efeitos de muitos corpos, torna necessária a utilização dessas funções de onda independentes. A energia de correlação, representada por  $T_c$ , é definida como a diferença entre a energia cinética total e  $T_s[n]$ :

$$T_c = T[n] - T_s[n] \quad (2.28)$$

A energia de interação  $U$ , que engloba as interações elétron-elétron, possui como componente principal a energia de Hartree,  $U_H$ , definida por:

$$U_H[n] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (2.29)$$

Dado que  $T_s[n]$  e  $U_H[n]$  são conhecidos, o funcional da energia total  $E[n]$  pode ser reorganizado da seguinte forma:

$$E[n] = T_s[n] + U_H[n] + V[n] + E_{xc}[n] \quad (2.30)$$

O termo  $E_{xc}[n]$  representa a energia de troca e correlação, que é a diferença entre a energia obtida substituindo  $T[n]$  por  $T_s[n]$  e  $U[n]$  por  $U_H[n]$ :

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (U[n] - U_H[n]) = T_c[n] + U_{xc}[n] \quad (2.31)$$

Em resumo, o termo de energia de troca e correlação,  $E_{xc}$ , engloba todas as diferenças decorrentes da substituição de um sistema interagente por um sistema não interagente. Geralmente,  $E_{xc}$  é separado em duas partes: energia de troca ( $E_x$ ) e energia de correlação ( $E_c$ ).

Considerando que a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) se baseia na densidade eletrônica para descrever sistemas eletrônicos e que, conforme o 2º Teorema de Hohenberg-Kohn, a densidade eletrônica real de um sistema no seu estado fundamental é aquela que minimiza o funcional de energia, podemos minimizar a equação (2.30) em relação à densidade  $n$ :

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n[r]} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta V[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n[r]} = 0 \quad (2.32a)$$

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n[r]} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n[r]} + v[n, r] + v_H[n, r] + v_{xc}[n, r] = 0 \quad (2.32b)$$

onde  $v[n, r] = \frac{\delta V[n]}{\delta n(r)}$  é o potencial produzido pelos núcleos dos átomos do sistema,  $v_H[n, r] = \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(r)}$  é o potencial de Hartree e  $v_{xc}[n, r] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)}$  é o potencial de troca e correlação.

Agora, consideremos um sistema não-interagente com densidade eletrônica  $n_s$ . Nesse caso, temos apenas a energia cinética de partículas independentes ( $T_s$ ) e o potencial, sem o termo de interação ( $U$ ). Portanto:

$$E_s[n_s] = T_s[n_s] + V[n_s] \quad (2.33)$$

Conforme o segundo Teorema de Hohenberg-Kohn, minimizando em relação a  $n_s$ , obtemos:

$$\frac{\delta E_s[n_s]}{\delta n_s[r]} = \frac{\delta T_s[n_s]}{\delta n_s[r]} + \frac{\delta V_s[n_s]}{\delta n_s[r]} = 0 \quad \frac{\delta E_s[n_s]}{\delta n_s[r]} = \frac{\delta T_s[n_s]}{\delta n_s[r]} + v_s[n_s, r] = 0 \quad (2.34a)$$

onde  $v_s[n_s, r] = \frac{\delta V_s}{\delta n_s(r)}$  é o potencial arbitrário escolhido de maneira conveniente para reproduzir, no esquema de Kohn-Sham, um sistema interagente.

A grande ideia de Kohn e Sham foi utilizar o sistema não-interagente, com potencial  $v_s(r)$  arbitrário, para determinar a densidade no estado fundamental do sistema interagente. Em ambos os sistemas, a densidade eletrônica é a mesma, ou seja,  $n_s(r) = n(r)$ . Portanto, comparando as equações 2.32b e 2.34b, obtemos:

$$v_s[n, r] = v(r) + v_H[n, r] + v_{xc}[n, r] \quad (2.35)$$

Essa equação permite o cálculo do potencial a ser escolhido para que o sistema não-interagente reproduza um sistema interagente. O sistema não-interagente pode ser resolvido facilmente, uma vez que é um sistema de partículas independentes. Resolvendo a equação de Schrödinger correspondente para uma partícula  $i$ , obtemos:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s[n, r] \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.36)$$

Isso determina a densidade eletrônica  $n(r)$  como:

$$n(r) = n_s(r) = \sum_i^N f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2.37)$$

onde  $f_i = 0$  ou  $1$ , representando a ocupação do  $i$ -ésimo orbital.

Em resumo, o esquema Kohn-Sham (KS) consiste em uma sequência de iterações. Inicialmente, realiza-se um chute inicial para a densidade. Em seguida, calcula-se o potencial efetivo por meio da equação (2.35) e substitui-se o resultado na equação de partículas independentes (2.36). Posteriormente, com base nos orbitais  $\psi_k(r)$ , a densidade é recalculada e comparada com o valor inicialmente selecionado. O cálculo prossegue sucessivamente até que o critério de convergência estabelecido seja alcançado.

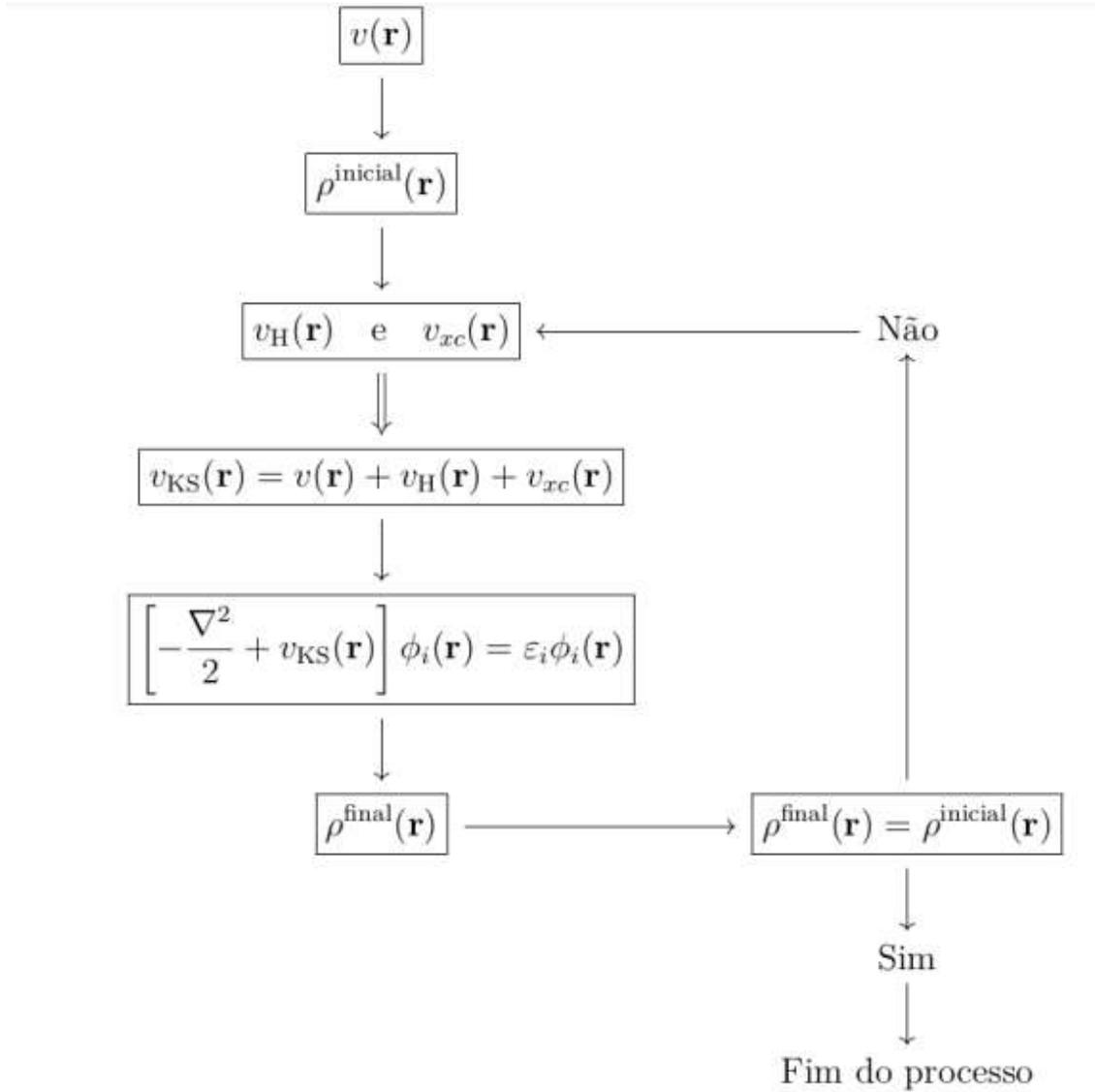


Figura 2.1: Ciclo autoconsistente de Kohn-Sham

## 2.5 Funcionais de Troca e Correlação.

Na DFT a energia de troca e correlação se refere à interação entre os elétrons devido à sua natureza indistinta e localização relativa. A energia de troca descreve a interação entre os elétrons devido à propriedade quântica de indistinção, enquanto a energia de correlação descreve a interação entre os elétrons devido à sua localização relativa reciprocamente [47].

Até então, foi visto de forma geral, como a energia total pode ser expressa como uma única função da densidade eletrônica do estado fundamental. Também descreveu-se como realizar os cálculos necessários para essa função. A princípio, minimizou-se a energia total e produziu-se um potencial efetivo ao qual os elétrons estão submetidos. Isso foi alcançado usando uma referência, ou seja, após se mapear um sistema de  $N$  elétrons interagentes em um sistema de elétrons não interagentes.

Todavia, o que se viu foi que esse funcional apresenta um termo que se desconhece, aqui já definido como funcional de troca e correlação, buscando minimizar os buracos provocados por esse desconhecimento, discutiremos adiante duas propostas de aproximações feitas para a energia de troca e correlação, a LDA (*Local Density Approximation*) Aproximação da Densidade Local e a GGA (*Generalized Gradient Approximation*) Aproximação de Gradientes Generalizados.

### 2.5.1 Aproximação da Densidade Local

A ideia básica do LDA proposta por Kohn e Sham em 1965 [44] é dividir toda a região não homogênea de elétrons no sistema em várias pequenas regiões e aproximar essas pequenas regiões como um gás de elétrons homogêneo, é muito eficaz para sólidos, onde as densidades de elétrons de valência variam relativamente mais lentamente do que em moléculas e átomos [48].

A forma específica do funcional de correlação de troca gasosa de elétrons não uniforme do sistema é obtida pela função de densidade  $\rho(\vec{r})$  do gás de elétrons uniforme e, em seguida, o cálculo autoconsistente é realizado pela equação Kohn e Sham e pela equação  $V_{KS}$ :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]dr \quad (2.38)$$

onde  $\varepsilon_{XC}$  é a energia de troca de cada partícula em um gás de elétrons de densidade uniforme.

A LDA possui um potencial de correlação baseado na densidade de carga local no sistema. Ele tem sido muito eficaz em tratar bandas de energia eletrônica e propriedades físicas e químicas relacionadas em metais e semicondutores, mas também apresenta limitações na estimativa da banda dos metais e do gap de energia dos semicondutores. É bem conhecido que o LDA subestima a constante de equilíbrio, e algumas propriedades como a ferroeletricidade são extremamente sensíveis ao volume [48].

Apesar de existir apenas um funcional na aproximação LDA, há muitas parametrizações disponíveis para a energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo, como, por exemplo, LDA, que inclui a energia de correlação de spin calculada [49].

### 2.5.2 Aproximação generalizada de gradientes

Os cálculos de DFT tiveram um avanço considerável nos cálculos de propriedades de sistemas eletrônicos que variam de sólidos a átomos e moléculas [50]. Tal progresso só foi possível após a inserção dos funcionais de densidades corrigidos por gradiente, o qual fornecem uma melhoria geral para as energias de troca e correlação quando comparados com a LDA [51].

Temos então que a aproximação generalizada de gradientes (GGA) é uma versão significativamente aprimorada do LDA para sistemas como metais de transição e baseados

em ligações de hidrogênios [52]. No entanto, há evidências de que o GGA melhora a energia de silicatos e óxidos, mas pode subestimar as estruturas destes materiais, além disso, o GGA tende a melhorar as energias totais, barreiras energéticas e diferenças estruturais de energia, ainda conseguem expandir e suavizar os vínculos, um efeito que ora corrige e ora super corrige as revisões do LDA [53].

Baseado nos cálculos realizados com o LDA, Perdew e Wang propuseram que a energia de troca e a energia correlação do sistema também dependiam do gradiente de densidade [54]. Logo, baseando-se nessa teoria, observou-se que o funcional de troca e correlação podeira ser expresso como uma função da densidade de carga e do gradiente [55], conforme é possível ver na equação 2.39:

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))dr + E_{XC}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) \quad (2.39)$$

Gradientes generalizados podem se apresentar de duas formas, os semi-empíricos, ajustados aos dados experimentais, e se tem também os não empíricos, no qual se baseia em um conjunto de vínculos teóricos. Dentre os não empíricos muito funcionais foram desenvolvidos seguindo a sua estrutura, como o caso do PBE, RPBE e PW91 [56]. Nesse trabalho seguimos usando o tipo PBE [53, 55].

# Capítulo 3

## Bifenileno Puro

Neste capítulo, apresentaremos os estudos realizados por meio de cálculos de primeiros princípios das propriedades estruturais e eletrônicas do BPN puro, de modo a estabelecer uma base referencial ao estudo nos capítulos seguintes.

### 3.1 Propriedades Estruturais e Mecânicas

A Figura 3.1 mostra a estrutura atômica de uma rede bidimensional de bifenileno. É possível observar que a estrutura consiste em anéis de carbono de quatro, seis e oito membros em um plano, com distribuição dos átomos de carbono nas direções dos eixos  $x$  e  $y$ , indicando uma anisotropia estrutural. A célula unitária apresenta estrutura retangular, com seis átomos de carbono, e seus parâmetros de rede são dados pelos vetores  $a = 4,47$  Å e  $b = 3,77$  Å, concordando muito bem com as descobertas teóricas existentes, conforme relatadas por [30,32,33]. O mesmo se observa para as recentes descobertas experimentais relatadas por Fan et al. (2021) [28], onde foi possível sintetizar experimentalmente uma rede de carbono com anéis de quatro e oito membros, que se formaram seletivamente entre as cadeias, por meio de uma técnica baseada em HF-zipping de cadeias de polifenileno benzenoídes.

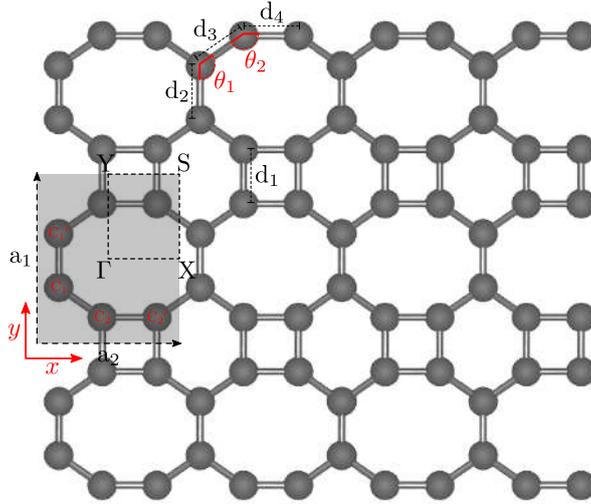


Figura 3.1: Estrutura atômica de uma rede de bifeníleno 2D. A célula unitária primitiva quadrada é indicada pela região sombreada.

A estrutura do BPN apresenta anisotropia estrutural, isto é não exibe uma estrutura isotrópica em todas as direções. Apresenta distribuição assimétrica dos átomos de carbono nas direções  $x$  e  $y$ . O que implica em variações nas propriedades físicas e químicas em diferentes direções no plano da rede. Em função da anisotropia estrutural, o comprimento de ligação C-C no anel tetragonal é de  $d_1 = 1,46 \text{ \AA}$ . Já para o anel hexagonal, a distância entre os átomos de C, dada por  $d_2$ , é de  $1,40 \text{ \AA}$ , com o ângulo de ligação de  $109,53^\circ$ . Para o anel octogonal, o comprimento da ligação C-C ( $d_3$ ) é igual a  $1,44 \text{ \AA}$ , com respectivo ângulo de ligação igual a  $125,26^\circ$ . Esses resultados mostram que o comprimento das ligações C-C do BPN são semelhantes ao do grafeno, que tem valor igual a  $1,42 \text{ \AA}$  e simetria hexagonal.

## 3.2 Propriedades Eletrônicas

A figura 3.2 mostra a estrutura de bandas do bifeníleno puro, que apresenta uma característica metálica em função das várias bandas que ultrapassam o nível de Fermi. Nota-se ainda a presença de um cone de Dirac, região circulado em vermelho, que é formado ligeiramente acima do nível de Fermi e que apresenta distorções assimétricas, que estão relacionadas aos cones de Dirac.

Em particular, a banda de condução do bifeníleno apresenta uma anisotropia significativa, com uma maior dispersão na direção  $y$  em comparação com a direção  $x$ . Isso significa que os elétrons na banda de condução possuem uma mobilidade maior na direção  $y$  do que na direção  $x$  da monocamada. Essa anisotropia pode ser explorada em aplicações como dispositivos eletrônicos, onde a mobilidade dos elétrons é uma propriedade importante.

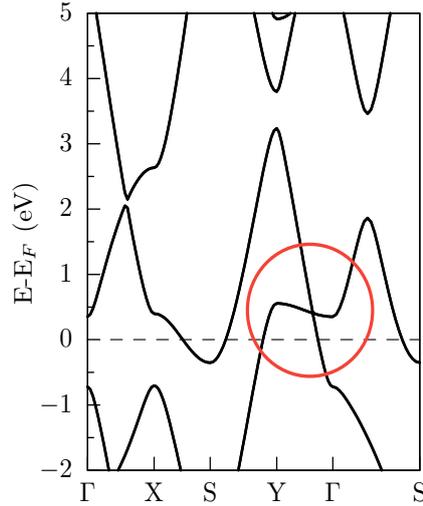


Figura 3.2: Estrutura de bandas do bifenileno.

Além disso, o caráter metálico do BPN pode ser confirmado a partir da densidade de estados (DOS) apresentado na Figura 3.3 (a), que, em um intervalo próximo ao nível de Fermi, apresenta uma densidade elevada, sem a formação aparente de gaps de energia. Na figura 3.3 (b) a densidade de estados projetados (PDOS), temos as projeções nos orbitais  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$ , representados pelas cores rosa, vermelho, verde e azul respectivamente. Observa-se que os estados próximos ao nível de Fermi são em sua maioria constituídos pelos orbitais  $p_z$  do átomo de carbono, que apontam para fora do plano.

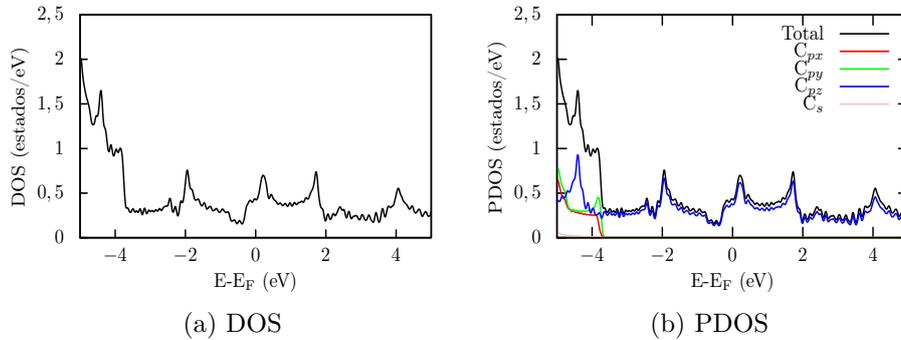


Figura 3.3: a) Densidade total de e b) Densidade projetada de estados do bifenileno

Os resultados indicam que uma camada de BPN apresenta caráter metálico, em acordo com as descobertas já relatadas na literatura [57]. Além disso, devido a anisotropia apresentada por esse material, espera-se que os efeitos produzidos por dopantes e defeitos apresentem uma forte dependência da direção.

# Capítulo 4

## Bifenileno Dopado com Manganês

Neste capítulo estudaram-se as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas do bifenileno dopado com o metal de transição manganês. A dopagem é um processo fundamental no desenvolvimento de materiais com propriedades eletrônicas controladas. No caso do bifenileno, a dopagem com metais de transição, como o manganês, pode ter um impacto significativo em suas propriedades eletrônicas.

O estudo das propriedades da dopagem do bifenileno com o manganês é importante por várias razões. Em primeiro lugar, a dopagem pode alterar a estrutura eletrônica do bifenileno, o que pode ter implicações importantes em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas. Além disso, a dopagem pode ser usada para melhorar a condutividade elétrica e a estabilidade química do bifenileno, tornando-o mais adequado para aplicações em eletrônica e optoeletrônica.

Além disso, a dopagem com manganês poderia levar à formação de materiais magnéticos, que podem ser utilizados em aplicações de armazenamento de informações magnéticas.

### 4.1 O elemento dopante

O sistema foi dopado com o metal de transição Manganês (Mn). Um dos elementos químicos mais abundantes na crosta terrestre. É classificado como elemento químico de transição e apresenta valência variável, que é típica desse grupo de elementos, quimicamente ativo, e reativo quando puro e, como pó, queima no oxigênio, reage com a água (enferruja como o ferro) e se dissolve em ácidos diluídos, porém tem vários estados de oxidação possíveis. Isso permite que ele participe de uma variedade de reações, que podem ser úteis para criar materiais com propriedades eletrônicas específicas [58, 59].

É um elemento com número atômico 25 e possui um peso molecular de 54,938 g/mol, com pontos de fusão e ebulição dados por 1.246 °C e 2.062 °C, respectivamente. Apresenta um raio iônico menor em comparação a outros metais de transição, o que o torna adequado para uso em processos de dopagem.

## 4.2 Dopagem substitucional

Dentre os diversos tipos de dopagens que podem ser feitas, os dois mais comuns são os de dopagem substitucional e adsorvidos. Nesta seção, apresentaremos os resultados e discussões com respeito à dopagem substitucional, onde um átomo de carbono da rede cristalina do bifenileno é substituído por um átomo de Mn.

Para definir o sítio de dopagem mais estável no bifenileno, utilizamos as duas possíveis posições conforme apresentado na figura 4.1. Os átomos de carbono da monocamada do bifenileno podem ser divididos em dois grupos denotados por (1) e (2).

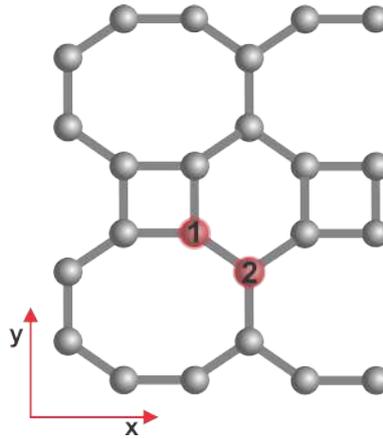


Figura 4.1: Posições utilizadas para o átomo de Manganês para a dopagem substitucional.

### 4.2.1 Propriedades Estruturais

Nesta seção apresentamos os resultados para as propriedades estruturais do bifenileno com a substituição de um átomo de carbono da rede por um átomo de Manganês (Mn). O primeiro sistema escolhido para a dopagem foi a configuração  $3 \times 3$ , a qual é composta por 54 átomos de carbono, com a repetição de três células unitárias no eixo x e três no eixo y.

Conhecendo as posições de simetria, realizamos os cálculos de relaxação estrutural de modo a se obter a posição mais estável bem como as suas energias totais. As estruturas relaxadas são apresentadas na figura 4.2.

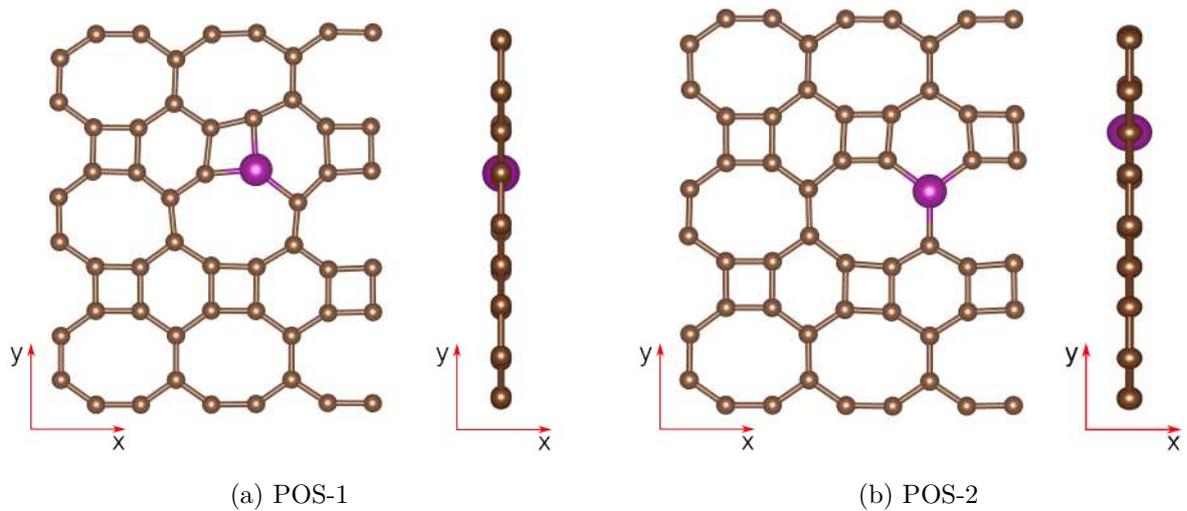


Figura 4.2: Estrutura relaxada do bifenileno dopado com um único átomo de manganês para as posições a) POS-1 e b) POS-2.

Na tabela 4.1 apresentamos a energia total para cada um dos sistemas. Como podemos observar, a posição de mais baixa energia é a POS-1, aproximadamente  $1.4\text{eV}$  mais baixa que a POS-2.

Tabela 4.1: Energia total para o sistema substitucional do átomo de Manganês, onde temos em destaque as posições mais estáveis.

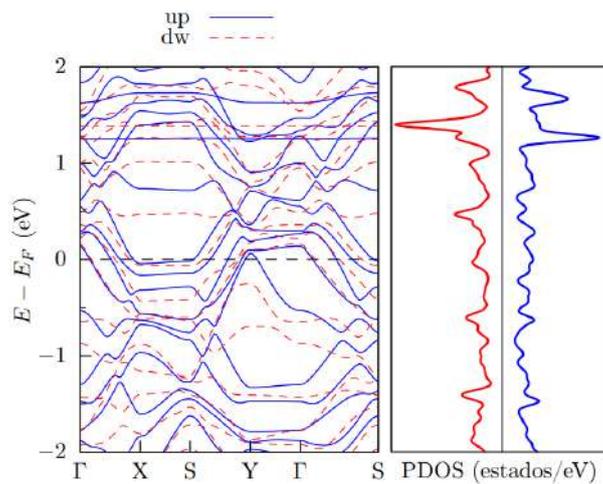
Sistema	Posições	Energia Total (eV)
Substitucional	<b>POS-1</b>	<b>0</b>
	POS-2	-1.40

É possível observar como o átomo de manganês deforma a estrutura, porém a planaridade da estrutura é mantida. Observa-se que o átomo de manganês está ligado a outros três átomos de carbono. A estrutura totalmente relaxada mostrou que o comprimento da ligação de C-Mn era maior que o raio covalente da ligação C-C devido aos grandes raios atômicos de Mn em comparação com o átomo de C. Observou que o comprimento médio das ligações são dadas por  $1,721 \text{ \AA}$ . Todavia, esse para a estrutura de bifenileno pura, esse valor é de  $1,456 \text{ \AA}$ . Assim, após a dopagem, o comprimento da ligação C-C aumenta. Tal acontecimento, se justifica com a ajuda da diferença de eletronegatividade. Temos que na escala de Pauling, a eletronegatividade de C é 2,55, todavia, para o Mn, é dada por 1,55, onde essa diferença provoca um prolongamento das ligações [60]. A deformação projetada da superfície foi devido ao alto tamanho atômico do Mn. Todas essas variações estruturais no bifenileno dopado, podem provocar mudanças em sua estrutura e propriedades.

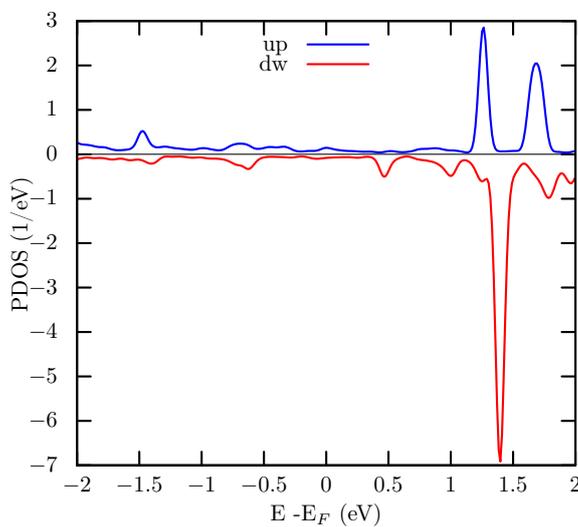
## 4.2.2 Propriedades Eletrônicas

Na figura 4.3(a) apresentamos a estruturas de bandas (painel esquerdo) e a densidade de estados total (painel direito) para a dopagem substitucional é apresentada, onde

é possível observar que o sistema se apresenta como metálico. Conforme relatado na literatura [33], o Mn modifica as estruturas de bandas e as propriedades magnéticas da monocamada de bifenileno conforme as posições de dopagem. Devido a estarmos tratando com supercélulas, a estrutura de bandas do sistema fica um pouco confusa, porém, é possível observar o surgimento de alguns níveis de energia *flats* acima do nível de Fermi, devidos ao átomo de Mn. Além disso, observamos que as impurezas contribuem com energia de banda no nível de Fermi. Pode se ver claramente que as principais contribuições para a estrutura dopada, o efeito spin se inicia pela hibridização do *Mn-d* e *C-pz* para contribuições de spin.



(a) Bandas



(b) PDOS

Figura 4.3: a) Estrutura de bandas e b) Densidade de estados projetadas no orbital d do bifenileno dopado com Mn no sistema substitucional em uma configuração  $3 \times 3$ .

Até o momento, fizemos a análise dos resultados onde na célula unitária continha somente um dopante, o que devido às condições periódicas de contorno impõe um acoplamento ferromagnético entre os dopantes. Mas, para compreendermos melhor como a

concentração do dopante influencia nas propriedades eletrônicas do BPN, analisamos o efeito da dopagem com dois átomos de Mn na configuração  $5 \times 5$  células unitárias.

### 4.2.3 Sistema $5 \times 5$

Na seção anterior foi estudado o efeito da dopagem substitucional de um átomo de C por Mn no bifenileno, utilizando um átomo de Mn em um supercélula  $3 \times 3$ . Entretanto, com somente um átomo de dopante por supercélula, não é possível saber qual a configuração magnética mais estável (Anti-ferro — AF ou Ferro - FF). Para isso, necessitamos de ter pelo menos dois átomos por supercélula, para ser possível entender o efeito do acoplamento magnético. Além disso, é possível também verificar a influência da concentração de dopantes do sistema.

Para determinarmos de maneira mais realista qual será o tipo de acoplamento magnético entre esses átomos dopantes, utilizamos as estruturas  $5 \times 5$  para fazer uma análise entre o acoplamento magnético dos sistemas com dois átomos dopantes.

A configuração  $5 \times 5$  consiste em um sistema com 150 átomos, sendo 148 de carbono e dois de manganês. Para esse sistema, optou-se pela dopagem substitucional, utilizando o sítio de dopagem de mais baixa energia obtido para o sistema  $3 \times 3$ . Além disso, foi realizado um estudo da influência da distância entre os dopantes dentro da supercélula. Foram utilizadas sete posições de dopagem, nas quais um átomo de manganês foi mantido fixo em uma posição, enquanto o outro foi deslocado em direção a ele, tanto vertical quanto horizontalmente. Esse deslocamento foi realizado dessa forma para entender também a influência da anisotropia estrutural do BPN no acoplamento magnético entre as impurezas de Mn. A estrutura foi relaxada nas direções x e y, como é possível observar na Figura 4.4.

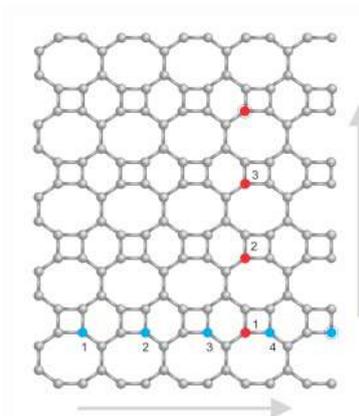


Figura 4.4: Posições escolhidas para a dopagem no sistema  $5 \times 5$  com dois átomos dopantes. Em azul, temos as posições do deslocamento no eixo x e em vermelho temos as posições do deslocamento no eixo y, as setas indicam as direções de deslocamento. O átomo sinalizado com um círculo foi o escolhido para ser fixado em uma posição.

Após as posições terem sido definidas, a relaxação das estruturas foi realizada, com

as posições finais sendo apresentadas na Figura 4.5.

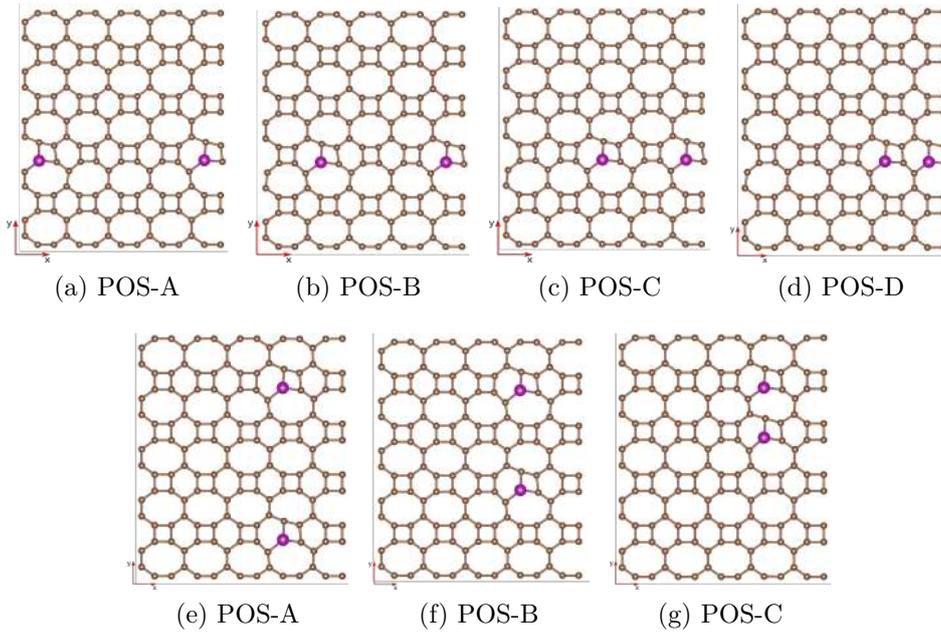


Figura 4.5: As posições de dopagem da configuração  $5 \times 5$  com deslocamento horizontal (ao longo do eixo  $x$ ) (a-d) e vertical (ao longo do eixo  $y$ ) (e-g) após o relaxamento, em marrom temos os átomos de carbono e em rosa o átomo de manganês.

Do ponto de vista estrutural, em relação aos deslocamentos horizontais, as posições não equivalentes, com relação à distância entre as impurezas, são apenas B e D. Enquanto A e C são equivalentes a elas ( $A=D$ ) e ( $B=C$ ). A distância entre as impurezas na configuração B é de aproximadamente  $7,56 \text{ \AA}$ , enquanto a distância entre as impurezas na configuração D é cerca de  $3,89 \text{ \AA}$ .

Após a relaxação estrutural, os cálculos da estrutura eletrônica foram realizados. Nesse contexto, foram examinadas duas situações possíveis: (1) o acoplamento antiferromagnético (AF) entre as impurezas e (2) o acoplamento ferromagnético (FF) entre elas. Os resultados da energia total em função da distância são apresentados na Figura 4.6 para ambos os tipos de acoplamento. Conforme os resultados, o acoplamento magnético de menor energia é o AF, onde foi observado que os átomos de Mn não clusterizam, isto é, apresentam preferência por manter uma distância entre eles. A uma distância de  $3,89 \text{ \AA}$ , a diferença de energia é de  $11.188 \text{ meV}$ , enquanto com o aumento da distância para  $7,56 \text{ \AA}$ , a diferença de energia reduz-se para apenas  $99.464 \text{ meV}$ . Dado que o sistema demonstra uma preferência pelo arranjo antiferromagnético, a análise concentrou-se exclusivamente nesse caso.

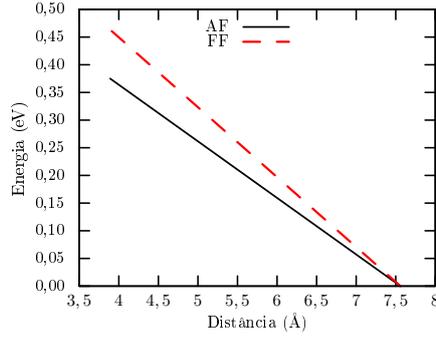


Figura 4.6: Energia em função da distância. Em vermelho temos a estrutura FF em preto a AF.

Com a configuração de menor energia da estrutura relaxada definida, os cálculos da estrutura de bandas e densidade de estados foram realizados. Nesse contexto, a Figura 4.7 apresenta as posições (B) e (D) para as configurações horizontais, sob o acoplamento AF.

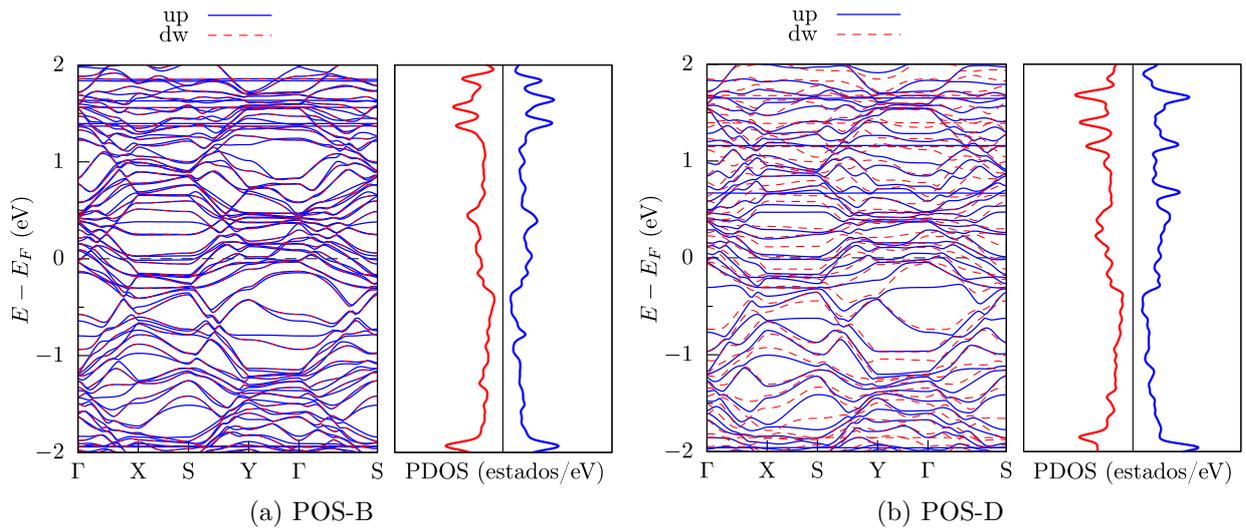


Figura 4.7: Estrutura de bandas do sistema  $5 \times 5$  com deslocamento horizontal com dopagem substitucional. a) Posição B e b) Posição D. Em azul temos as contribuições *up* e em vermelhos temos as contribuições *down*.

É possível observar que na estrutura de bandas, figura 4.7a, na posição mais distante, onde os níveis de energia não conseguem enxergar mutualmente, as bandas estão praticamente uma sobre as outras, onde não se observa uma degenerescência. Mas para a estrutura de bandas, figura 4.7b, para a distância mais próxima, os átomos distintos já conseguem se observar, e pela mecânica quântica, dois níveis de energia não podem ocupar a mesma posição, quando esses níveis energéticos se enxergam, eles quebram essa degenerescência do sistema, onde ocorre um *split* das bandas em uma componente “*up*” e uma componente “*down*”.

Conforme se observa na figura 4.7a, olhando para a DOS, na região que compreende entre  $1,5 - 2\text{eV}$ , se observa três estados que estão alinhados um com o outro, o mesmo

é observado para as regiões de 0,5 eV e -2eV. Porém, ao observamos para a figura 4.7b, como já foi dito, com a proximidade dos átomos, observa um encurtamento dos estados *down* e um alongamento dos estados *up*.

Visando compreender melhor as contribuições do átomo de Mn e distância entre as impurezas, foi calculado a densidade de estados projetada ao átomo de manganês, figura 4.8, para as posições (B) e (D). Em azul temos as contribuições dos spins *up* e em vermelho dos spins *down*. Conforme se observa na figura, é possível identifica que as contribuições têm um acoplamento magnético do tipo antiferro para ambas as estruturas.

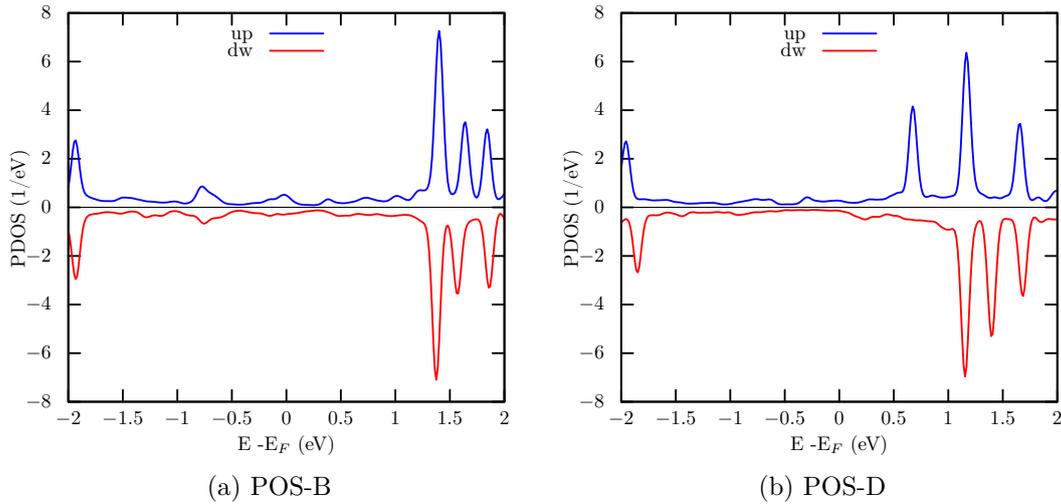


Figura 4.8: Densidade de estados projetada do sistema  $5 \times 5$  com deslocamento horizontal com dopagem substitucional.

Olhando para a figura 4.8, quando um átomo de Mn enxerga o outro, fica claro que ocorre uma quebra de degenerescência dos níveis de energia do Mn devido à proximidade de um com o outro.

Na Figura 4.9, é apresentada uma comparação entre a variação das distâncias entre os átomos de manganês e o momento de spin. Pode-se observar que, para grandes distâncias, a magnetização do sistema permanece muito pequena, aproximando-se de zero. Por outro lado, para distâncias menores, mesmo com o momento magnético mantendo a configuração AF, ele não se anula.

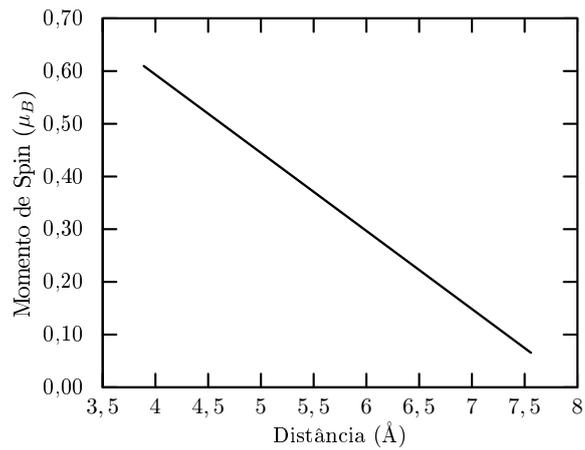


Figura 4.9: Momento em função da distância para o deslocamento Horizontal.

Na Figura 4.10, é apresentada a densidade de spin do sistema, onde é possível observar que ambas as estruturas exibem tanto o acoplamento AF quanto o FF em suas configurações. A densidade de spin foi calculada pela diferença entre as densidades de carga 'up' e 'down'.

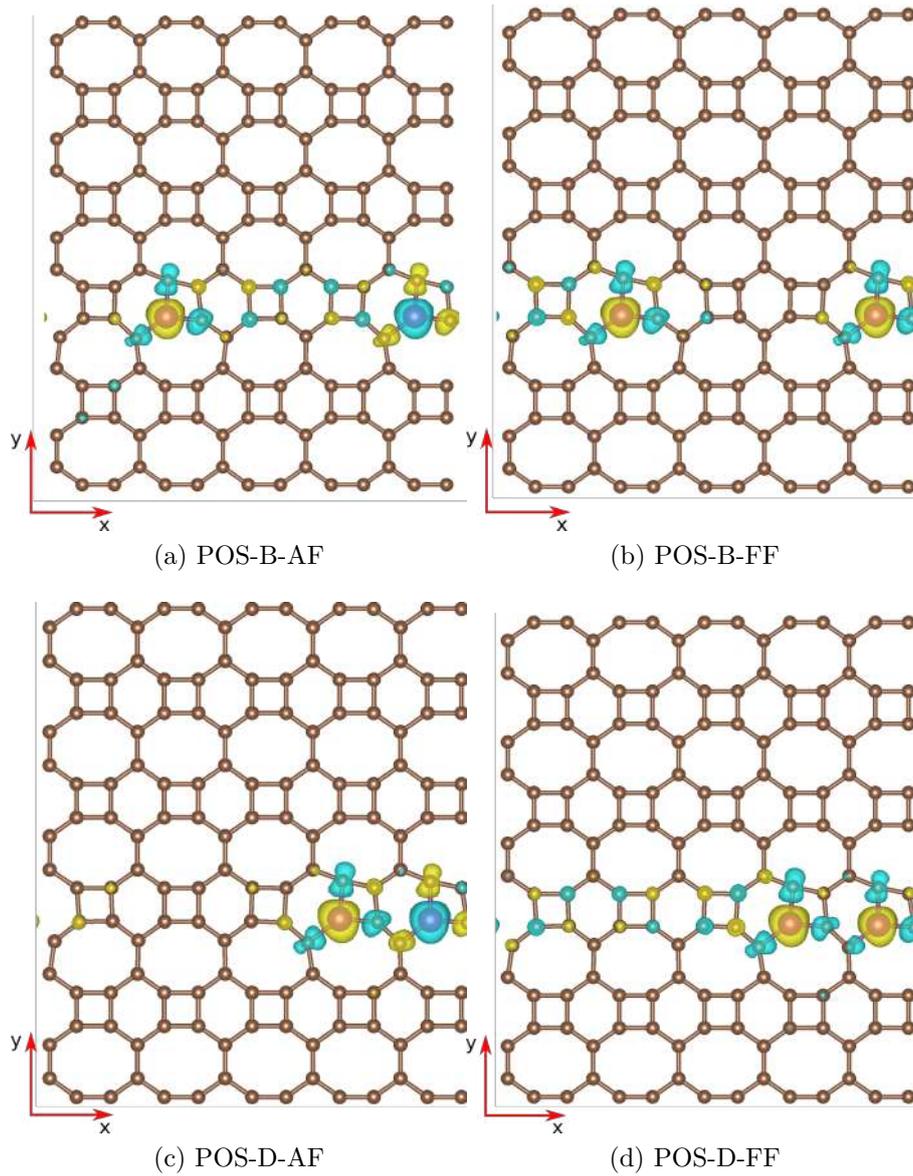


Figura 4.10: Acoplamento magnético para as posições B e D nas configurações AF e FF do deslocamento horizontal.

Após a análise das configurações do sistema  $5 \times 5$  com deslocamento horizontal, passamos para a configuração com deslocamento vertical. Identificou-se que, para essa estrutura, não foi possível observar um acoplamento antiferromagnético. Em vez disso, observou-se consistentemente uma configuração ferromagnética para esse sistema.

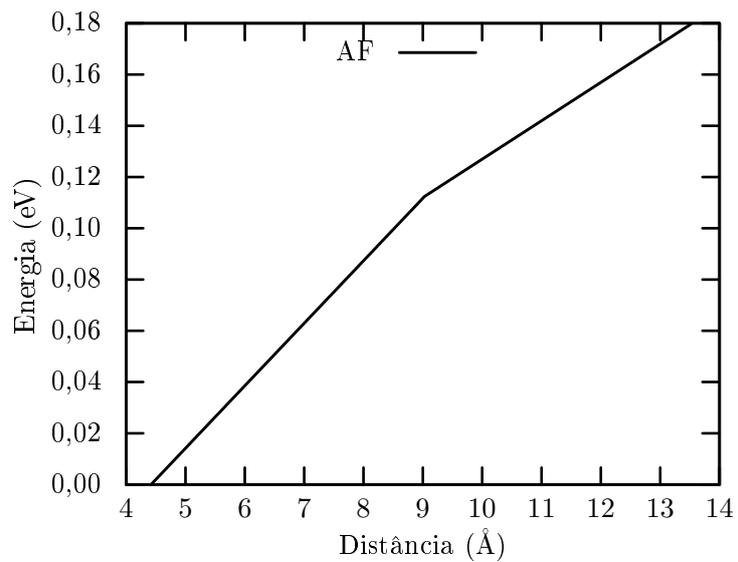


Figura 4.11: Energia em função da distância para o deslocamento vertical. Em vermelho temos a estrutura FF em preto a AF.

Nos cálculos da estrutura de bandas, conforme ilustrado na Figura 4.12, observamos que todas as posições AF do sistema apresentaram um caráter ferromagnético.

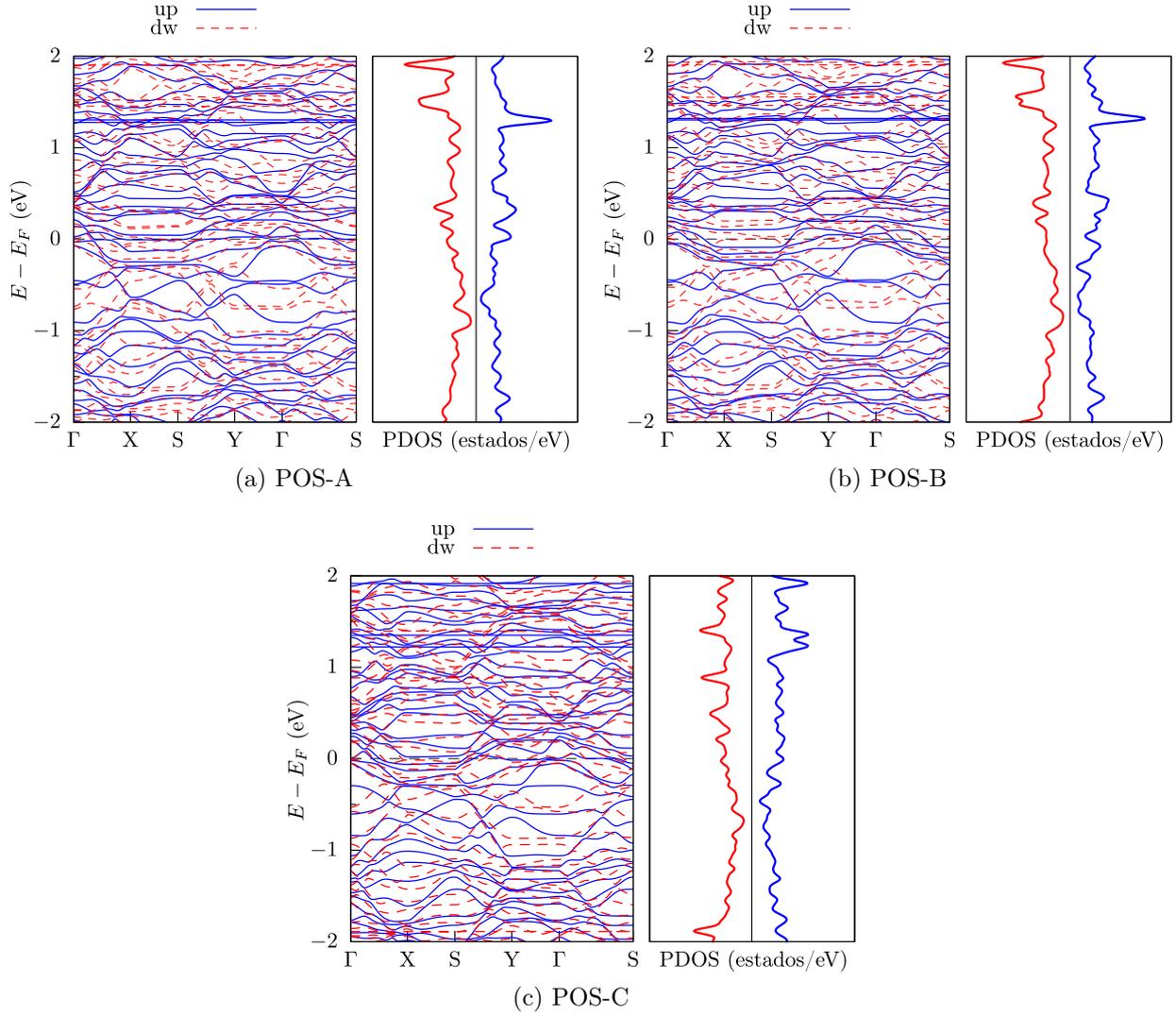


Figura 4.12: Estrutura de bandas do sistema  $5 \times 5$  com deslocamento vertical com dopagem substitucional.

Da mesma forma como foi no deslocamento horizontal, o objetivo aqui também era compreender como o átomo de Manganês contribuiu na estrutura de bandas, onde abaixo temos a densidade projetada da configuração  $5 \times 5$  com deslocamento ao longo do eixo vertical. Como nessa configuração o sistema é metálico, os átomos de Mn enxergam mutuamente, de modo a ter um acoplamento FF para a estrutura.

Para tentarmos compreender a razão pela qual essa configuração não apresenta um acoplamento AF, precisamos olhar para a estrutura de bandas do BPN puro, olhando para a direção  $\Gamma - X$ , direção horizontal, não se observa níveis de energia ultrapassando o nível de Fermi, onde nessa região o sistema é semiconductor. Nessa região, um átomo dopante precisa estar muito próximo para enxergar o outro, indo segundo o que foi observado para a dopagem horizontal.

Mas já para a posição o caso do deslocamento vertical, na região de  $\Gamma - Y$ , novamente olhando para a estrutura de bandas do BPN puro, se observa que nessa região algumas bandas ultrapassam o nível de Fermi, fazendo com que o sistema tenha caráter

metálico nessa configuração. Deste modo, um átomo dopante tem grande facilidade de enxergar o outro, de certa forma, é como se na estrutura tivéssemos uma grande densidade de átomos dopantes, e um sempre enxerga o outro, fazendo com que a configuração do sistema sempre seja FF.

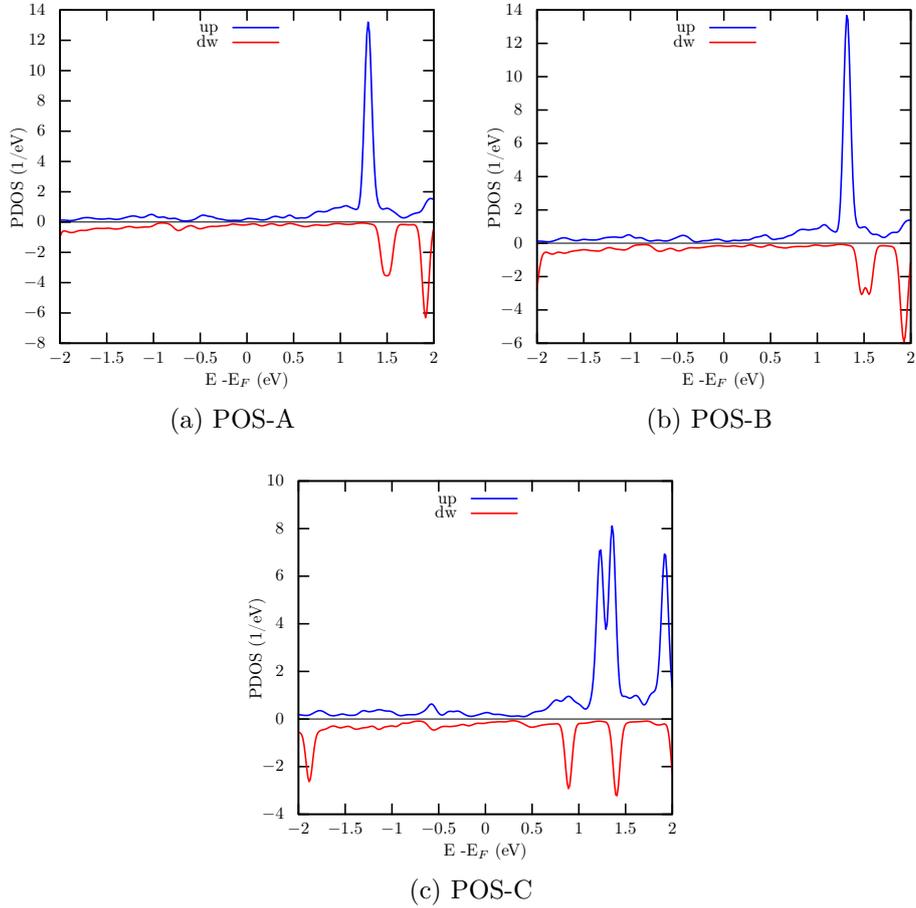


Figura 4.13: Densidade de estados projetada do sistema 5x5 com deslocamento vertical com dopagem substitucional.

Novamente, analisamos como ocorre acoplamento magnético em função da distância dos átomos de manganês. Observa-se pelo acoplamento que durante todo o deslocamento se confirma o caráter metálica, onde para qualquer distância, o sistema nunca se aproxima de zero.

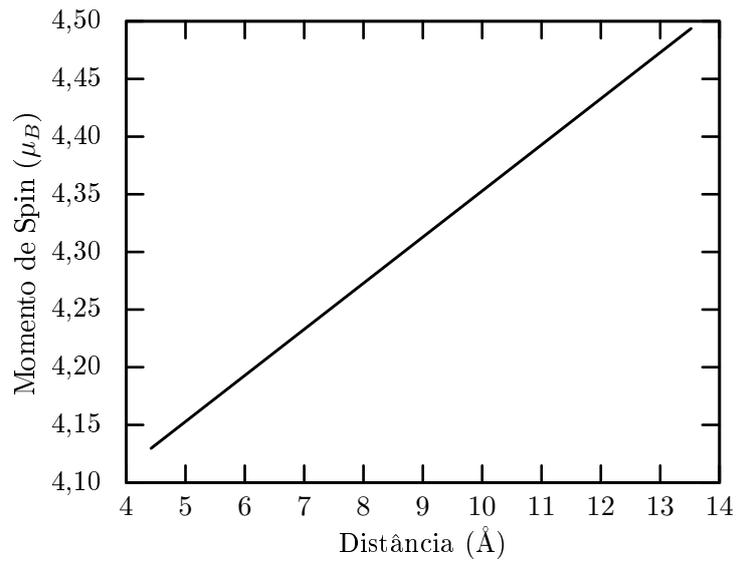


Figura 4.14: Momento em função da distância para o deslocamento vertical.

Na Figura 4.15, temos uma demonstração dos acoplamentos magnéticos da estrutura, onde é possível ver que para todas as estruturas o apresentaram acoplamento.

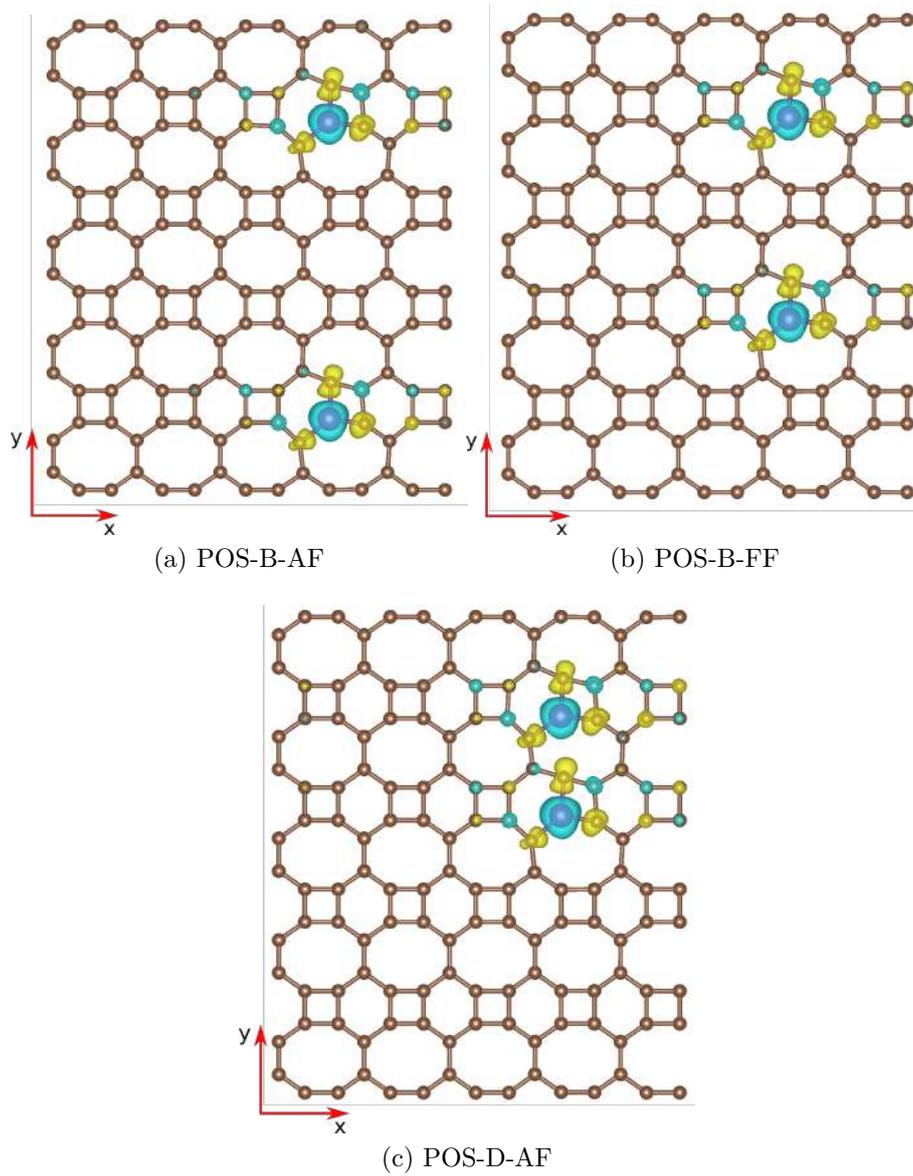


Figura 4.15: Acoplamento magnético para as posições B e D nas configurações AF e FF do deslocamento vertical.

# Capítulo 5

## Vacâncias em Bifenileno

O estudo de defeitos em materiais é uma área crucial de pesquisa na física da matéria condensada e na ciência dos materiais. Defeitos podem surgir em materiais devido a uma variedade de razões, como impurezas, irradiação ou estresse mecânico, e podem ter um impacto significativo em suas propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas. Nos últimos anos, a investigação de defeitos em materiais bidimensionais tem ganhado grande atenção devido às suas propriedades únicas e potenciais aplicações em nanoeletrônica e optoeletrônica [61].

Como já apresentado, a monocamada de bifenileno, torna-se um candidato promissor para o estudo de defeitos, pois durante o seu processo de síntese tais efeitos podem ocorrer, e é fundamental o entendimento da influência deles nas propriedades do BPN.

A vacância simples e a vacância dupla são dois defeitos comuns que podem ocorrer, como ocorrem no grafeno. Tais defeitos são conhecidos por afetar significativamente suas propriedades eletrônicas e ópticas. De forma similar elas também podem ocorrer no BPN é fundamental para potenciais desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos de próxima geração.

Assim, neste capítulo, iremos dedicar ao estudo de defeitos do tipo monovacância (SV) e divacância (DV) em monocamadas de bifenileno, e iremo estudar o efeito da presença desses defeitos nas propriedades estruturais e eletrônicas do BPN.

## 5.1 Propriedades Estruturais

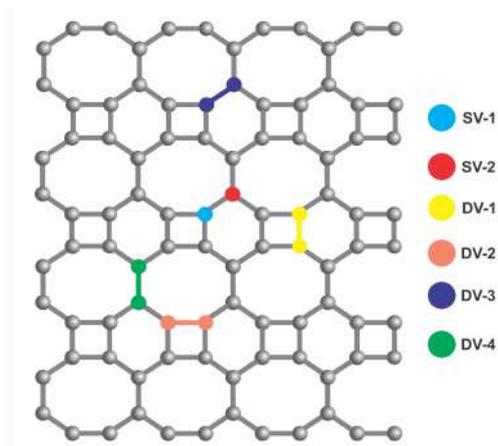


Figura 5.1: Posições definidas para as vacâncias

Primeiramente, precisamos determinar qual defeito é mais estável no sistema. Para isso, definimos a energia de formação do defeito como sendo:

$$E_f^{def} = E_{tot}^{def} - E_{tot}^{puro} - N\mu_C, \quad (5.1)$$

onde  $E_f^{def}$  é a energia de formação do defeito em eV,  $E_{tot}^{def}$  é a energia total do defeito relaxado,  $E_{tot}^{puro}$  é a energia total do sistema puro,  $N$  é o número de átomos de carbono retirados do sistema e  $\mu_C$  é o potencial químico dos átomos de carbono que é calculado a partir da energia total do sistema puro dividido pelo número de átomos na célula.

Na tabela 5.1 apresentamos a energia de formação para as monovacâncias e divacâncias na monocamada de bifenileno. A coluna "Defeito" indica qual tipo de defeito está sendo avaliado, sendo "Puro" a referência para a estrutura sem defeitos. A coluna "Energia Total" apresenta a energia total do sistema com o defeito, enquanto a coluna "N. átomos" indica o número de átomos presentes na estrutura com o defeito. A coluna " $E_f$  (eV)" representa a energia de formação do defeito em elétron-volts (eV).

Os defeitos avaliados são a monovacância (SV) e a divacância (DV), sendo que existem duas configurações para cada um desses defeitos (SV-1, SV-2, DV-1, DV-2, DV-3 e DV-4), conforme apresentado na Figura 5.1. A energia de formação é uma medida da estabilidade do defeito, ou seja, quanto menor o seu valor, mais estável é o defeito.

Defeito	Energia Total	N <sup>o</sup> átomos	Ef (eV)
Puro	-14915,422960	96	$\mu_C = -155,36899$
SV-1	-14755,065164	95	4,98880683
SV-2	-14752,030121	95	8,02384983
DV-1	-14600,364371	94	4,32061067
DV-2	-14600,322358	94	4,36262367
DV-3	-14599,230082	94	5,45489967
DV-4	-14597,312780	94	7,37220167

Tabela 5.1: Energia Total

A monocamada de bifenileno considerada nesse estudo é formada por 96 átomos, correspondendo a uma célula unitária repetida 4 vezes nas duas direções, e possui uma energia total de -14915,422960 eV na sua estrutura perfeita, que é indicada na tabela como "Puro". A partir desta estrutura perfeita, foram criadas diferentes tipos de defeitos.

Os primeiros dois tipos de defeitos listados são monovacâncias, ou seja, um átomo foi removido da estrutura perfeita. A monovacância do tipo SV-1 possui uma energia de formação de 4,98 eV, enquanto a do tipo SV-2 possui uma energia de formação de 8,02 eV. Portanto, a monovacância do tipo SV-1 é mais estável do que a do tipo SV-2.

Os próximos quatro tipos de defeitos listados são divacâncias, ou seja, dois átomos foram removidos da estrutura perfeita. A divacância do tipo DV-1 possui uma energia de formação de 4,32 eV, enquanto a do tipo DV-2 possui uma energia de formação de 4,36 eV. A divacância do tipo DV-3 possui uma energia de formação de 5,45 eV e a do tipo DV-4 possui uma energia de formação de 7,37 eV. Portanto, a divacância do tipo DV-1 é a mais estável entre as quatro divacâncias, seguida pela DV-2.

É importante destacar que todas as energias de formação listadas na tabela são positivas, indicando que é necessário adicionar energia para criar um defeito na estrutura perfeita. Além disso, a ordem de estabilidade dos defeitos é inversamente proporcional à energia de formação, ou seja, quanto menor a energia de formação, mais estável é o defeito.

Na Figura 5.2 apresentamos a estrutura cristalina final dos defeitos reconstruídos. Como podemos observar para a monovacância, o sistema reconstruído de mais baixa energia, representado por SV-1 em (a), apresenta uma reconstrução em uma forma com um pentágono e um polígono de 9 lados, enquanto que na SV-2 não observamos a formação de um pentágono na sua estrutura. Esse tipo de reconstrução é também observado para a monovacância no grafeno, onde a formação de reconstruções com pentágonos reduz a energia de formação do defeito [62]. Um outro ponto importante a ser observado é a presença de um átomo com somente duas ligações, gerando dessa forma um "dangling-bond", que irá apresentar um elétron desemparelhado, possivelmente formando um estado magnético no sistema, como ocorre no grafeno.

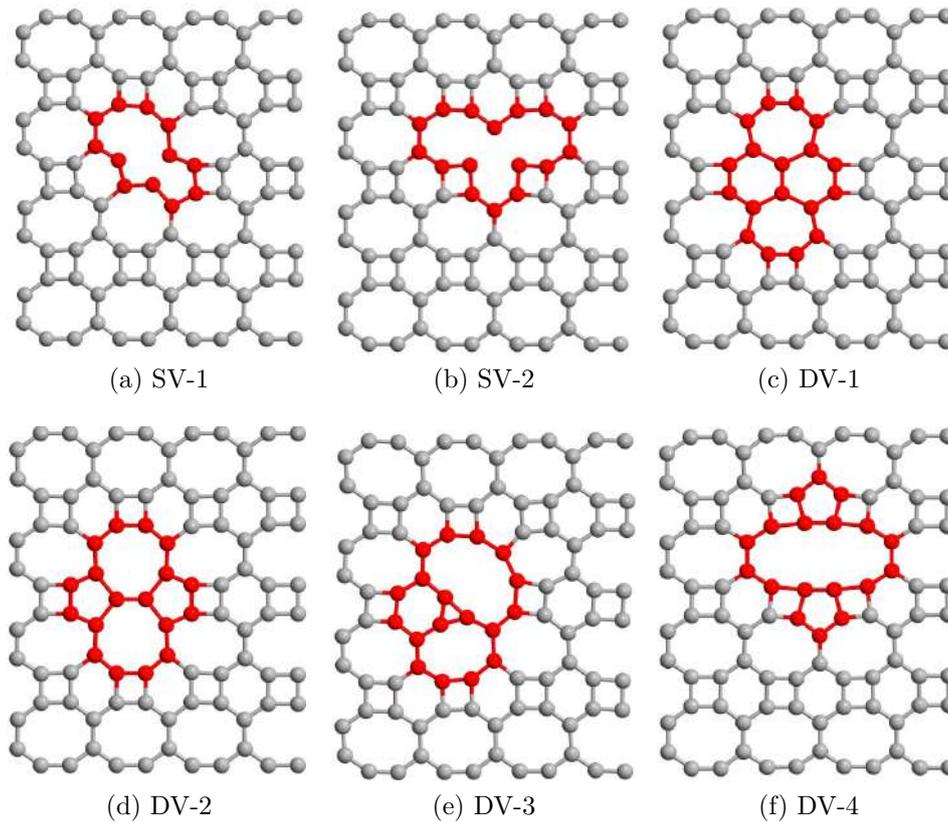


Figura 5.2: Estrutura reconstruída dos defeitos do tipo monovacância e divacância no bifenileno. Os átomos em vermelho representam a região do defeito que sofreu uma reconstrução.

Para os defeitos do tipo divacância, observamos que para a reconstrução DV-1 e DV-2 que possuem as menores energia de formação, as estruturas reconstruídas não formam um grande “buraco” no sistema, ao contrário do DV-3 e DV-4, que promove uma grande distorção na rede cristalina, sendo assim responsável pelo aumento na sua energia de formação em comparação com DV-1 e DV-2.

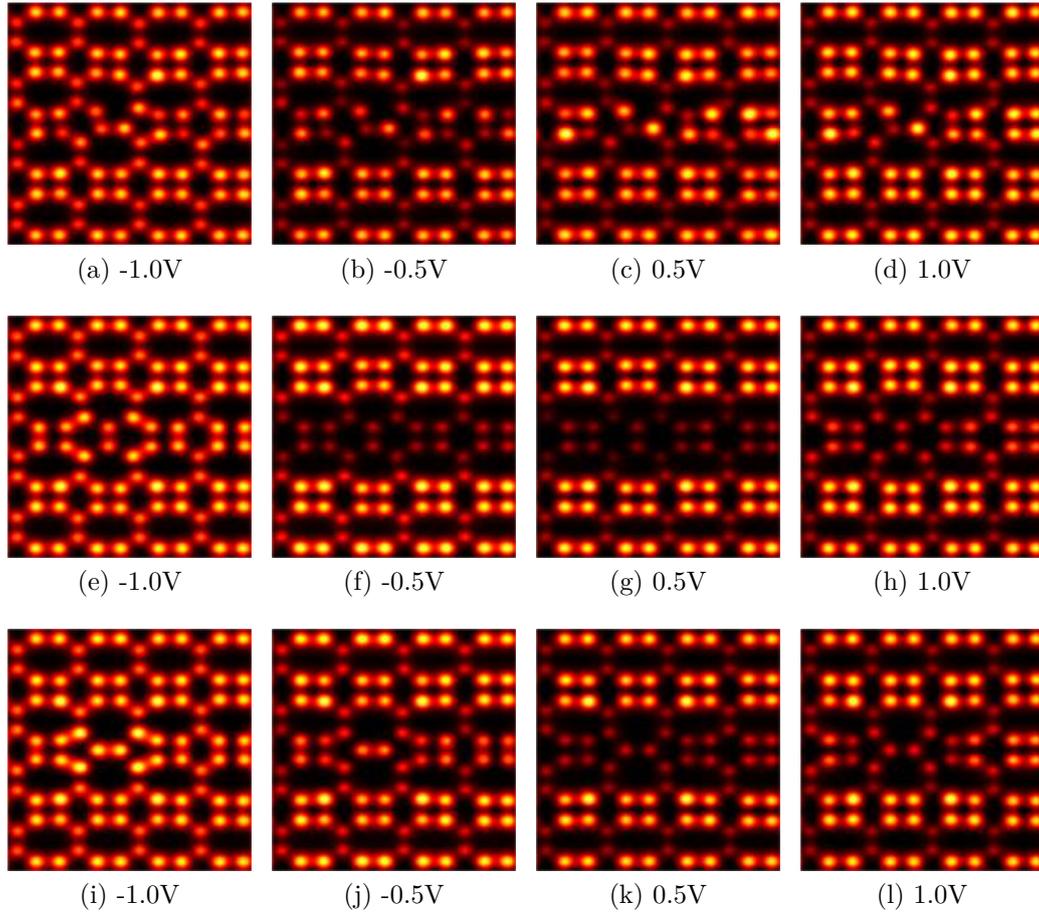


Figura 5.3: Imagens STM simuladas por DFT, para os defeitos: (a-d) SV-1; (e-h) DV-1; (i-l) DV-2. As imagens de STM foram simuladas usando uma voltagem entre a ponta e a amostra de  $-1.0V$ ,  $-0.5V$ ,  $0.5V$  e  $1.0V$ .

Na Figura 5.3 apresentamos as imagens de STM para os defeitos mais estáveis, SV-1, DV-1 e DV-2. As imagens foram geradas a partir do método de Tersoff-Hamann, onde a densidade eletrônica foi obtida através do código SIESTA [63]. A partir desses cálculos, geramos modelos de estruturas de superfície para as quais calculamos as imagens de STM. Para a simulação de STM, usamos uma tensão de  $-1,0 V$ ,  $-0,5 V$ ,  $0,5 V$  e  $1,0V V$ , que são condições típicas de medidas experimentais. Como podemos observar, todos os defeitos possuem uma imagem característica devido à reconstrução do sistema, ficando mais evidente para as divacâncias DV-1 e DV-2, onde podemos observar claramente a formação das regiões de reconstrução. Uma análise mais detalhada ainda é necessária para melhorar a visualização das regiões de defeito induzidas pela monovacância.

## 5.2 Propriedades Eletrônicas

A partir desse momento, iremos focar nosso estudo nos defeitos mais estáveis no BPN, que são a monovacância SV-1 e as divacâncias DV-1 e DV-2, a para esses defeitos faremos uma análise do efeito da sua presença na estrutura eletrônica do BPN.

Quando um defeito é introduzido no bifenileno, ocorre uma quebra na simetria do sistema, resultando em um estado de defeito que pode gerar momentos magnéticos localizados na região do defeito, e dependendo da orientação desses momentos magnéticos, o sistema pode exibir uma configuração ferromagnética ou antiferromagnética.

A tabela 5.2 apresenta dados sobre as configurações magnéticas dos defeitos no bifenileno, momento magnético ( $\mu_B$ ) e a diferença na energia de magnetização ( $\Delta\varepsilon$ ) entre as configurações AF e FF.

Defeito	$\mu_B$ (AF)	$\mu_B$ (FF)	$\Delta\varepsilon$ (FF-AF) eV
SV-1	-0.77774	1.66258	-0.032338
DV-1	0.00056	-0.00211	0.000
DV-2	-0.00193	0.00070	0.000

Tabela 5.2: Energia de Magnetização

Observando os valores de  $\mu_B$ , observamos que a monovacância pode-se apresentar em duas configurações possíveis, ferromagnética (FF) e antiferromagnéticas (AF). Através da diferença de energia entre as duas configurações, observamos que o estado FF possui energia mais baixa. Entretanto, para afirmar isso com certeza, será necessário ainda um estudo mais aprofundado através de um cálculo com pelo menos dois defeitos por célula, o que pode mudar completamente o acoplamento entre os momentos magnéticos, como observamos para as dopagens de manganês. Além disso, a diferença na energia total é muito pequena, de somente 32meV. Para as as divacâncias não observamos um magnetismo no sistema, sendo isso devido à não presença de dangling-bonds no sistema reconstruídos.

Nas figuras 5.4(a) e 5.5(a) apresentamos a estrutura de bandas para a SV-1, nas configurações Antiferromagnética e Ferromagnética. Apresentamos também a estrutura de bandas do sistema puro em ambas as imagens para efeitos de comparação. Devido à presença dos estados de defeito induzidos tanto pela reconstrução quanto pelos dangling-bonds, podemos observar um desdobramento das bandas de energia devido à quebra de degenerescência de spin. Na configuração ferromagnética, os momentos magnéticos localizados nos DBs estão alinhados, resultando em um momento magnético líquido mais forte em comparação com a configuração antiferromagnética, em que os momentos magnéticos estão opostos.

Um ponto importante a se observar para a configuração ferromagnética é a formação de estados spin-polarizados tanto na banda de valência como condução, o que pode possuir uma influência muito grande na condução eletrônica, e alinhado com a anisotropia estrutural do bifenileno, isso pode promover canais de condução diferentes e dependentes do spin e da direção. Isso fica explícito quando observamos os canais de condução na banda na direção  $\Gamma - X$  e  $\Gamma - Y$ .

Para o caso da configuração antiferromagnética, ocorre ainda uma quebra de degenerescência da banda, mas o efeito é menor, onde observamos o surgimento de estados

ressonantes próximos ao nível de Fermi.

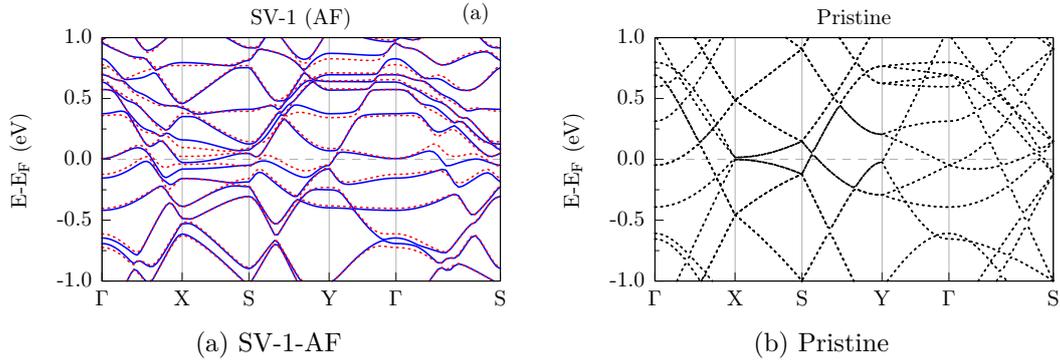


Figura 5.4: Estrutura de Bandas da configuração SV-1-AF e Pristine.

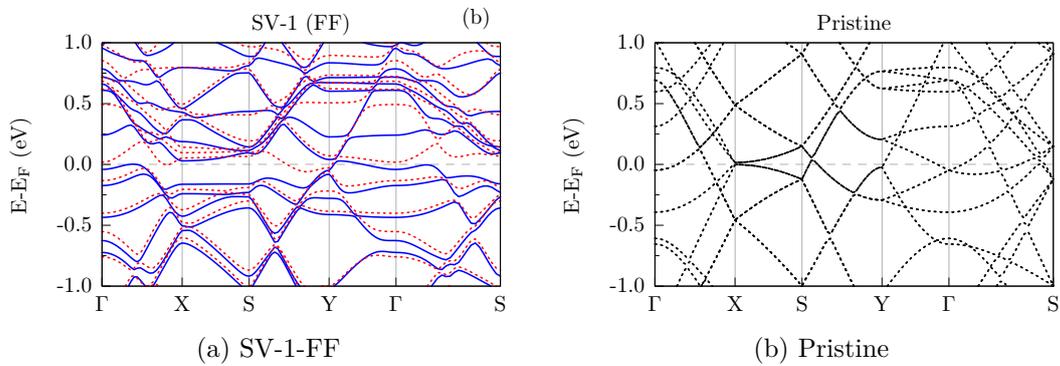


Figura 5.5: Estrutura de Bandas da configuração SV-1-FF e Pristine.

Para uma análise mais detalhada da estrutura eletrônica, apresentamos na Figura 5.6 a densidade de estados da monovacância SV-1. Como podemos observar, na configuração AF ocorre o surgimento de estados ressonantes ao redor do nível de Fermi, não ocorrendo uma diferença significativa ao redor do nível de Fermi, enquanto que na configuração FF observamos uma mudança na densidade “UP” e “DOWN”.

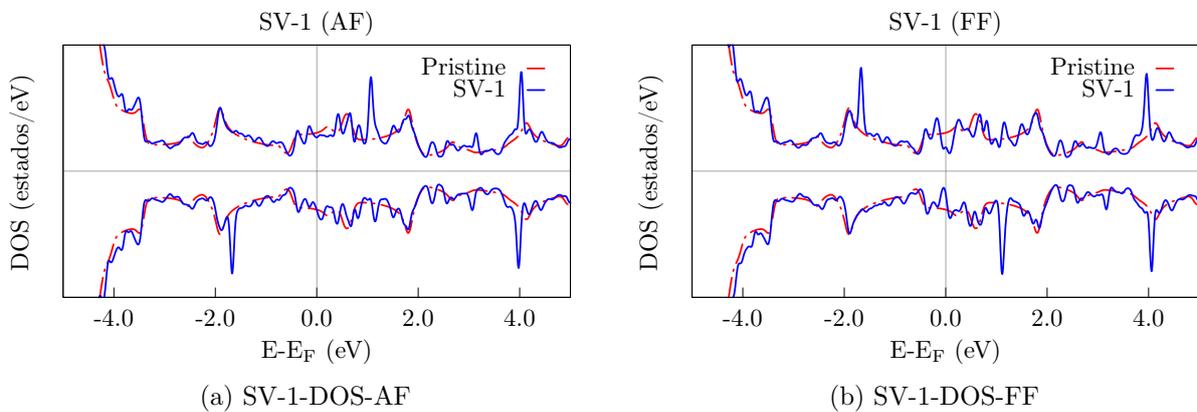


Figura 5.6: Densidade de Estados AF e FF da configuração SV-1.

Para ambas as configurações observamos o surgimento de picos na densidade de estados acima e abaixo do nível de Fermi, que estão associados com os estados do Dangling-Bond, como observamos através da densidade de estados projetada no átomo do DB, na Figura 5.7.

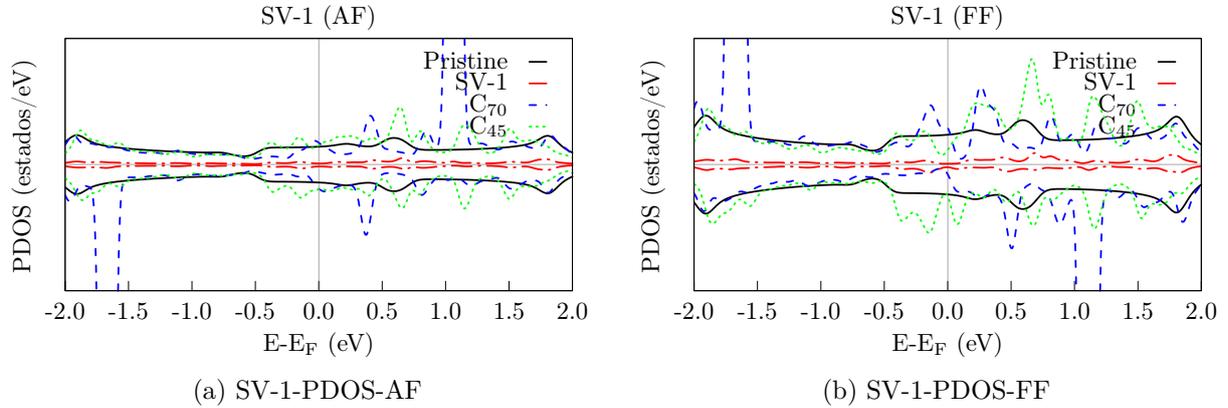


Figura 5.7: Densidade de Estados Projetada AF e FF da configuração SV-1. As linhas em preto são a PDOS do sistema pristine, em vermelho temos da vacância, em azul temos do átomo que fica com uma dangling-bond e em verde do átomo de um átomo afastado da região do defeito.

### INSERIR FIGURA COM OS ÁTOMOS, INDICANDO QUEM É QUEM.

Este efeito é muito semelhante ao que ocorre em outros materiais de carbono na presença de defeitos, como nos nanotubos de carbono e no grafeno. Esses estados de defeito promovem o surgimento de centros espalhadores, que terá um efeito forte nas propriedades de transporte do sistema. Além disso, eles podem ser considerados como sítios ativos em processos de adsorção de outros materiais, podendo ser utilizados como locais de funcionalização, com possíveis aplicações em sensores e outras aplicações.

Finalmente, para o caso da divacância, o efeito é diferente. Devido à reconstrução do sistema, todos os átomos de carbono fazem três ligações, resultando na não existência de átomos com elétrons desemparelhados e conseqüentemente o surgimento de dangling-bonds. Assim, como podemos observar na Figura 5.8 e Figura 5.11, a estrutura de bandas não é spin-polarizada e o sistema não apresenta momento magnético resultante.

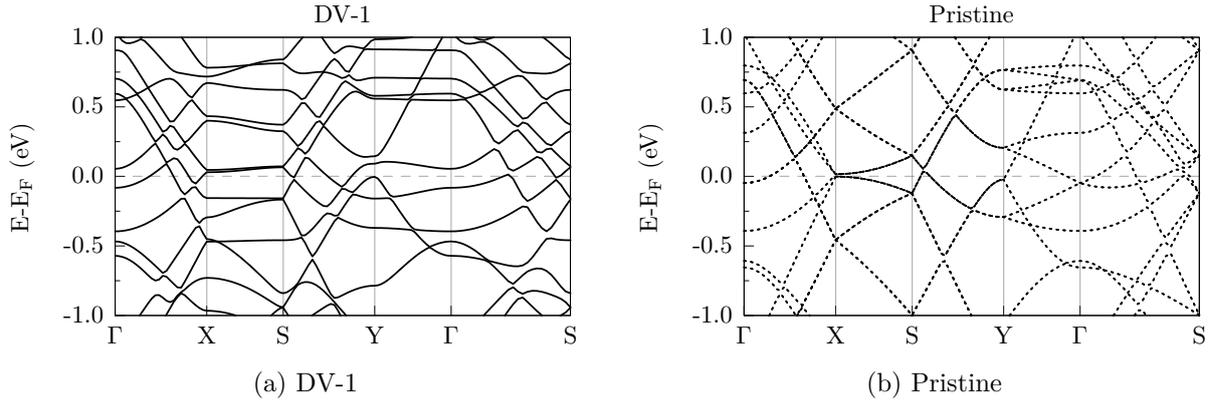


Figura 5.8: Estrutura de Bandas da configuração DV-1.

Os estados de defeito tem um efeito de somente quebrar a simetria do sistema, promovendo um desdobramento das bandas do sistema como podemos observar, surgindo assim estados de defeito que são ressonantes na banda de valência e condução. Esse efeito fica claro quando observamos tanto a densidade de estados total do sistema na figura 5.9 e 5.12.

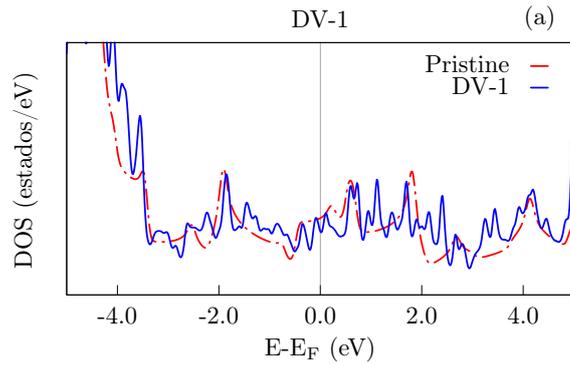


Figura 5.9: Densidade de Estados da configuração DV-1 e Densidade P. As linhas em vermelho são a PDOS do sistema pristine e em azul temos da vacância

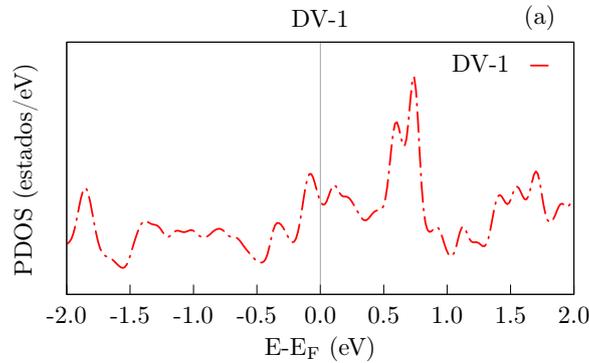


Figura 5.10: Densidade de Estados para defeito DV-1.

Um outro ponto importante é que para ambas as divacâncias, DV-1 e DV-2, os

estados de defeito possuem um efeito muito semelhante, e seus estados estão localizados em posições muito semelhantes, como podemos observar através do pico na PDOS (projetada somente nos átomos do defeito), nas figuras 5.10 e 5.13.

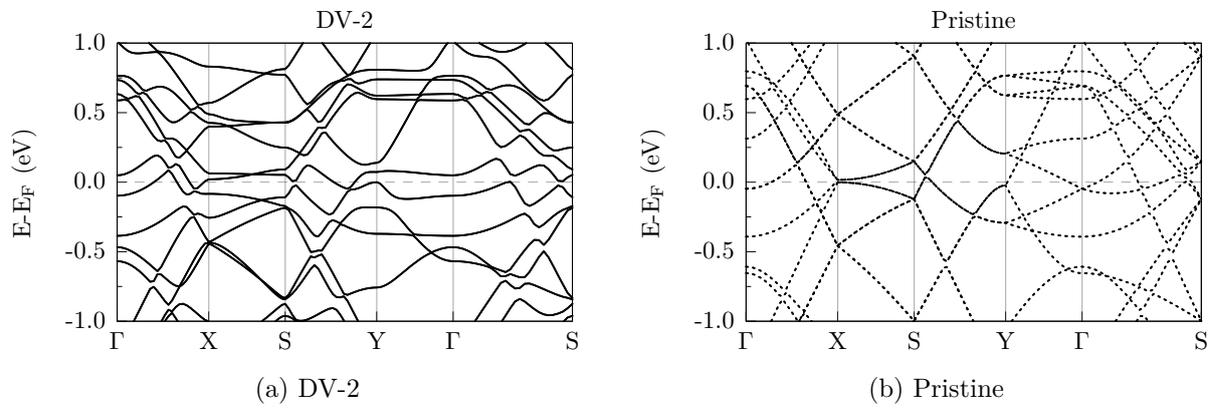


Figura 5.11: Estrutura de Bandas da configuração DV-2.

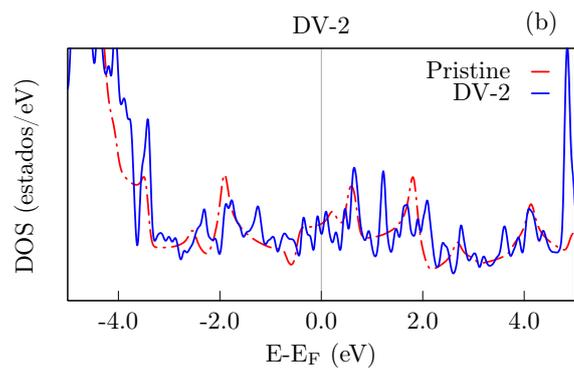


Figura 5.12: Densidade de Estados da configuração DV-2. As linhas em vermelho são a PDOS do sistema pristine e em azul temos da vacância.

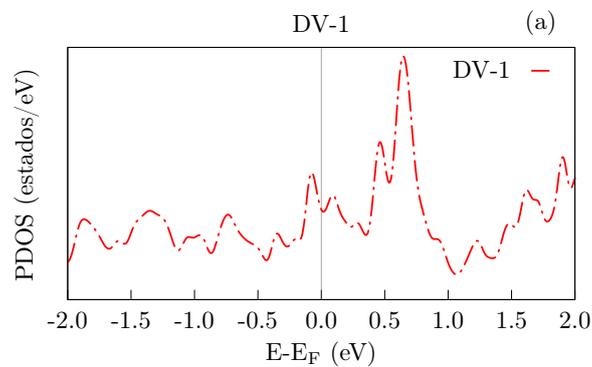


Figura 5.13: Densidade de Estados projetada para defeito DV-2.

# Conclusões

Foi observado que a estrutura do BPN puro é construída a partir de três anéis: tetragonais, hexagonais e octogonais. A partir da estrutura das bandas eletrônicas, constatou-se que o BPN é um metal com bandas de condução e valência sobrepostas consideravelmente no nível de energia de Fermi. Observa-se um cone de Dirac inclinado, ligeiramente mais alto que o nível de energia de Fermi.

Para a estrutura dopada, identificou-se que após a dopagem, o átomo de Mn não modificou a planaridade da estrutura do BPN e as deformações vistas nas regiões próximas ao átomo de Mn são devido à sua eletronegatividade ser menor que a do carbono. Ao analisar as propriedades elétricas, observou-se que o Mn induziu uma magnetização na estrutura do BPN. A configuração magnética mais estável de dopagem foi a antiferromagnética (AF).

Ao analisar a dopagem com dois átomos com deslocamento horizontal, constatou-se que o sistema ainda mantém a configuração mais estável como a AF. Para o caso dos átomos distantes, eles apresentam um momento de spin zero, mas para o caso dos átomos muito próximos, eles tendem a se enxergar e, mesmo mantendo o acoplamento AF, o momento de spin agora é maior que zero. Foi identificado que a dopagem vertical, em todas as posições de dopagem, o sistema apresentou um acoplamento magnético ferromagnético, devido à configuração da estrutura do BPN, que nessa direção apresenta um caráter metálico.

Os defeitos de vacância têm um impacto significativo nas propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas do bifenileno. Tanto as monovacâncias (SV) quanto as divacâncias (DV) afetam essas propriedades, com as monovacâncias apresentando energia de formação de 4,98 eV e 8,02 eV, enquanto as divacâncias têm energia de formação de 4,32 eV e 4,36 eV, dependendo da configuração do defeito. Os resultados mostram que as divacâncias são mais estáveis que as monovacâncias.

As monovacâncias apresentam estados spin polarizados devido à presença de dangling-bonds no sistema reconstruído, enquanto que nas divacâncias o sistema reconstruído não apresenta esse tipo de efeito. A perturbação na estrutura cristalina do bifenileno induzida pelos defeitos cria níveis de energia, que, no caso das monovacâncias, criam estados spin polarizados, e no caso das divacâncias, surgem estados ressonantes que perturbam as bandas de energia ao redor do nível de Fermi. Em geral, os defeitos de vacância são responsáveis por alterações significativas nas propriedades eletrônicas do bifenileno,

tornando-os importantes para estudos em nanoeletrônica e nanotecnologia.

# Apêndice A

## Apêndice

### A.1 Metodologia computacional

Os cálculos de DFT foram realizados por meio do método de orbitais atômicos localizados, de acordo com a implementação encontrado no pacote 0computacional SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [64]. A energia de troca e correlação foi aproximada de acordo com o método GGA-PBE, com as interações entre íon-elétron descritas por pseudopotenciais de norma conservada do tipo Troullier-Martins, com base do tipo DZP (double-zeta). Os critérios de convergência utilizados na relaxação atômica e na minimização da energia foram de  $0,04 \text{ eV}/\text{Å}$  e  $10^{-4} \text{ eV}$ , com uma malha de pontos-k de  $10 \times 10 \times 1$  e energia de corte de 300 Ry. Com o objetivo de evitar interações espúrias entre diferentes imagens, utilizamos um vácuo de  $20 \text{ Å}$  na direção perpendicular ao plano do BPN (direção  $z$ ).

A complexidade dos cálculos encontrados no método DFT requer, em uma boa parte dos casos, o uso de máquinas com a capacidade de paralelização dos processos em diferentes núcleos de processamento, o que reduz significativamente o tempo/recurso de máquina. Neste trabalho, utilizamos o seguinte parque computacional:

- 1 servidor Xeon, 20 cores de CPU e 64 GB de memória RAM;
- 2 servidores Xeon, 12 cores de CPU e 64 GB de memória RAM;
- 2 servidores Xeon, 12 cores de CPU e 32 GB de memória RAM;
- 6 desktops i7, 8 cores de CPU e 32 GB de memória RAM.

# Apêndice B

## Perspectivas Futuras

Neste capítulo, apresentamos uma proposta das perspectivas futuras a serem realizadas neste trabalho, e também apresentamos um pouco dos resultados da dopagem para um sistema adsorvido.

Para os próximos passos desta pesquisa, buscamos analisar como o sistema se comporta em uma dopagem substitucional, porém com o deslocamento vertical, verificando se ele mantém um acoplamento AF ou FF. Para isso, vamos analisar uma rede 6x6 de BPN dopada com dois átomos de Mn, em quatro sítios de dopagem, tanto para a dopagem substitucional quanto para o sistema adsorvido.

### B.1 Dopagem adsorção

Após compreender como o sistema se comporta com a dopagem substitucional, foi realizada a dopagem por adsorção. Para verificar qual é configuração mais estável, a dopagem foi realizada em oito regiões, conforme é possível observar na figura B.1.

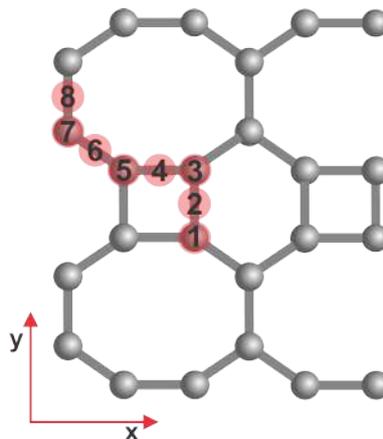


Figura B.1: Posições utilizadas para o átomo de Manganês para a dopagem adsorvida

## B.2 Propriedades estruturais e eletrônicas do Bifenileno dopado com manganês

Nesta seção, iremos apresentar a caracterização do bifenileno puro e dopado com manganês, dando ênfase para as suas propriedades estruturais e eletrônicas.

Após definidas as posições de dopagem, foi realizado o cálculos de relaxação, as estruturas otimizadas sãoa apresentadas na figura B.2.

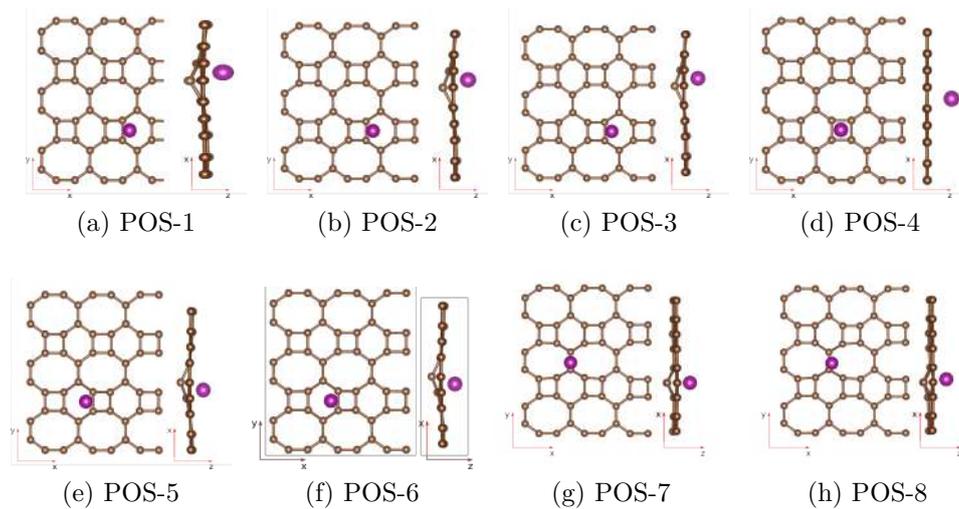


Figura B.2: Estrutura relaxada do bifenileno dopado com um único átomo de manganês para as posições de dopagem.

Posição	Energia Total (eV)
<b>POS-1</b>	<b>-8773.030810</b>
POS-2	-8773.026024
POS-3	-8773.030775
POS-4	-8771.917001
POS-5	-8773.030786
POS-6	-8773.030676
POS-7	-8771.772906
POS-8	-8771.802556

Tabela B.1: Energia total para o sistema adsorvido do átomo de Manganês, onde temos em destaque as posições mais estáveis

Foi identificado que a POS-1 é a posição mais estável, como é possível observar na tabela B.2. Conhecendo a posição mais estável, se observou como a dopagem deformava a a estrutura do bifenileno. Verificou-se que o átomo de manganês provoca um deslocamento ao átomo de carbono da estrutura para fora do plano, com um valor aproximado de 0,83  $\text{Å}$ , onde tende a fazer ligação com os átomos vizinhos. Após a relaxação, o comprimento médio das ligações C-C foi de 2,01  $\text{Å}$ , onde como foi na dopagem substitucional, um aumento no comprimento das ligações.

Conhecendo a posição mais estável, foi realizado um estudo da estrutura de bandas e da densidade de estados da configuração, conforme pode ser observado na figura B.3.

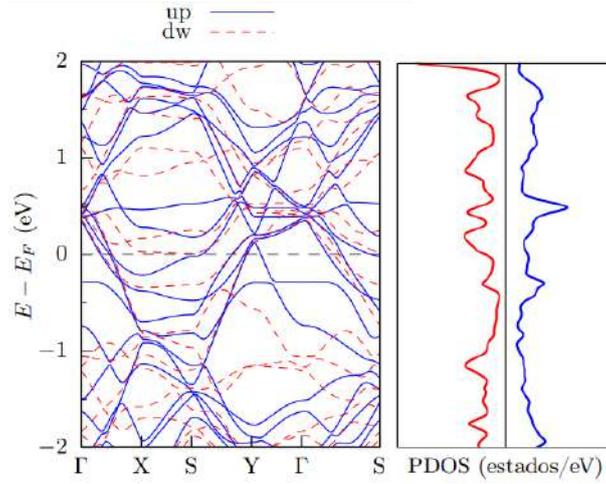


Figura B.3: Estrutura de bandas do bifenileno dopado com Mn no sistema adsorvido em configuração 3x3.

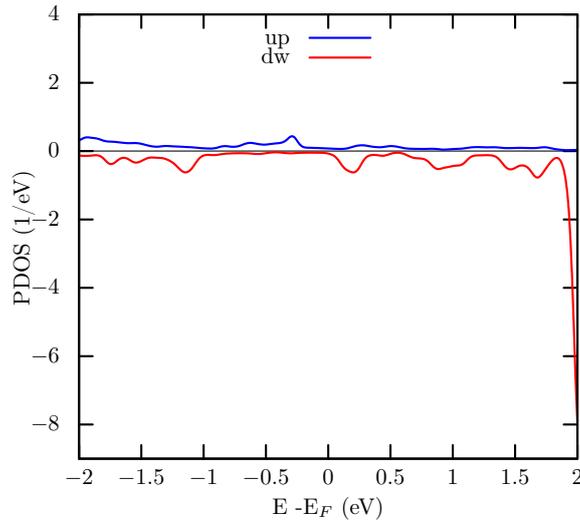


Figura B.4: Densidade de estados projetada do bifenileno dopado com Mn no sistema adsorvido em configuração 3x3.

Novamente, para o sistema adsorvido, só foi realizada as análises dos resultados onde na célula unitária continha somente um dopante, o que devido às condições periódicas de contorno impõe um acoplamento ferromagnético entre os dopantes, para tentar compreender a influência da concentração de dopantes na estrutura, analisamos agora a estrutura com dois átomos dopantes em uma rede 6x6.

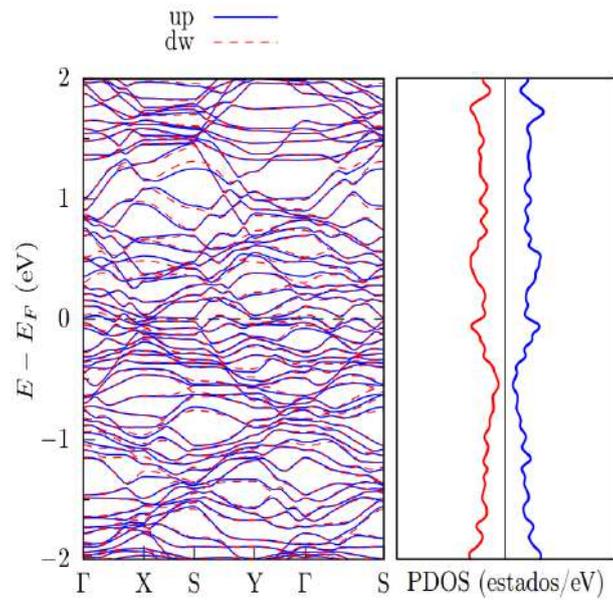


Figura B.5: Estrutura de bandas do bifenileno dopado com Mn no sistema adsorvido em configuração 6x6.

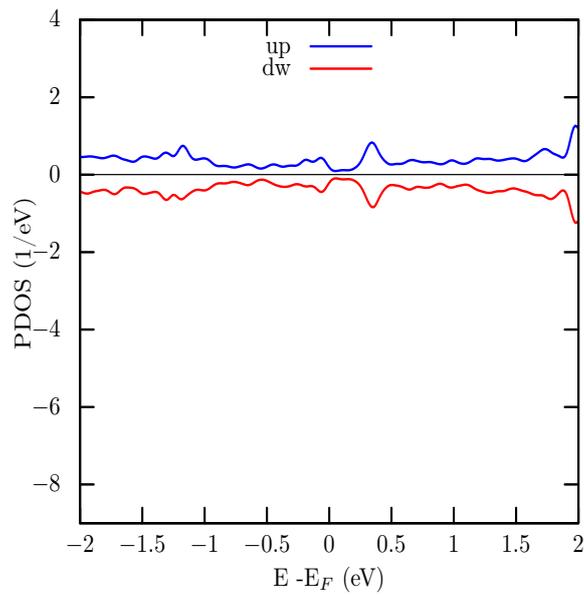


Figura B.6: Densidade de estados projetada do bifenileno dopado com Mn no sistema adsorvido em configuração 6x6

# Referências Bibliográficas

- [1] A. Aqel, K. M. Abou El-Nour, R. A. Ammar, and A. Al-Warthan, “Carbon nanotubes, science and technology part (i) structure, synthesis and characterisation,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 5, no. 1, pp. 1–23, 2012.
- [2] N. Dúran, *Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. Artliber, 2006.
- [3] N. Baig, I. Kammakakam, and W. Falath, “Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges,” *Materials Advances*, vol. 2, no. 6, pp. 1821–1871, 2021.
- [4] G. Speranza, “Carbon nanomaterials: Synthesis, functionalization and sensing applications,” *Nanomaterials*, vol. 11, p. 967, Apr. 2021.
- [5] R. Mas-Balleste, C. Gomez-Navarro, J. Gomez-Herrero, and F. Zamora, “2d materials: to graphene and beyond,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 20–30, 2011.
- [6] L. Sun, C.-p. Xu, K.-y. Xiao, Y.-s. Zhu, and L.-y. Yan, “Geological characteristics, metallogenic regularities and the exploration of graphite deposits in china,” *China Geology*, vol. 1, no. 3, pp. 425–434, 2018.
- [7] M. Gajić-Kvašćev, M. M. Stojanović, Ž. Šmit, V. Kantarelou, A. G. Karydas, D. Šljivar, D. Milovanović, and V. Andrić, “New evidence for the use of cinnabar as a colouring pigment in the vinča culture,” *Journal of Archaeological Science*, vol. 39, no. 4, pp. 1025–1033, 2012.
- [8] M. Martínón-Torres, I. C. Freestone, A. Hunt, and T. Rehren, “Mass-produced multi-lite crucibles in medieval europe: Manufacture and material properties,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 6, pp. 2071–2074, 2008.
- [9] B. C. Brodie, “Xiii. on the atomic weight of graphite,” *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, no. 149, pp. 249–259, 1859.
- [10] H. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, and U. Hofmann, “Dünnste kohlenstoff-folien,” *Zeitschrift Für Naturforschung B*, vol. 17, no. 3, pp. 150–153, 1962.

- [11] G. Ruess and F. Vogt, “Höchstlamellarer kohlenstoff aus graphitoxhydroxyd. über den ort der aktiven eigenschaften am kohlenstoffkristall,” *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, vol. 78, pp. 222–242, 1948.
- [12] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. Khotkevich, S. Morozov, and A. K. Geim, “Two-dimensional atomic crystals,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, 2005.
- [13] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D.-e. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [14] K. Novoselov, “o. a. mishchenko, o. a. carvalho and ac neto,” *Science*, vol. 353, p. 6298, 2016.
- [15] L. Li, Y. Yu, G. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. Chen, and Y. Zhang, “Nature nanotech. 9, 372 (2014),” 2014.
- [16] D. Pacil and J. Meyer, “Girit, and a. zettl,” *Appl. Phys. Lett*, vol. 92, p. 133107, 2008.
- [17] E. C. Almeida, R. N. Santos, and E. R. Edwards, “Síntese e caracterização de óxido de grafeno para uso em capacitor eletroquímico,” *Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação*, vol. 7, no. 7, pp. 30–42, 2021.
- [18] D. R. Cooper, B. D’Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, *et al.*, “Experimental review of graphene,” *International Scholarly Research Notices*, vol. 2012, 2012.
- [19] S. K. Tiwari, S. Sahoo, N. Wang, and A. Huczko, “Graphene research and their outputs: Status and prospect,” *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 5, no. 1, pp. 10–29, 2020.
- [20] S. K. Tiwari, V. Kumar, A. Huczko, R. Oraon, A. D. Adhikari, and G. Nayak, “Magical allotropes of carbon: prospects and applications,” *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 41, no. 4, pp. 257–317, 2016.
- [21] A. N. Enyashin and A. L. Ivanovskii, “Graphene allotropes,” *physica status solidi (b)*, vol. 248, no. 8, pp. 1879–1883, 2011.
- [22] E. H. Falcao and F. Wudl, “Carbon allotropes: beyond graphite and diamond,” *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, vol. 82, no. 6, pp. 524–531, 2007.
- [23] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C60: Buckminsterfullerene,” *nature*, vol. 318, no. 6042, pp. 162–163, 1985.

- [24] R. E. Smalley, “Discovering the fullerenes,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 69, no. 3, p. 723, 1997.
- [25] F. Diederich and M. Gómez-López, “Supramolecular fullerene chemistry,” *Chemical Society Reviews*, vol. 28, no. 5, pp. 263–277, 1999.
- [26] A. L. C. Teófilo, “Síntese e caracterização de nanotubo de carbono derivado de lignina extraída do mesocarpo do dendê (*elaeis guineensis*),” Master’s thesis, Brasil, 2017.
- [27] M. A. Hudspeth, B. W. Whitman, V. Barone, and J. E. Peralta, “Electronic properties of the biphenylene sheet and its one-dimensional derivatives,” *ACS nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4565–4570, 2010.
- [28] Q. Fan, L. Yan, M. W. Tripp, O. Krejčí, S. Dimosthenous, S. R. Kachel, M. Chen, A. S. Foster, U. Koert, P. Liljeroth, *et al.*, “Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope,” *Science*, vol. 372, no. 6544, pp. 852–856, 2021.
- [29] T. Han, Y. Liu, X. Lv, and F. Li, “Biphenylene monolayer: a novel nonbenzenoid carbon allotrope with potential application as an anode material for high-performance sodium-ion batteries,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 24, no. 18, pp. 10712–10716, 2022.
- [30] X.-W. Chen, Z.-Z. Lin, and X.-M. Li, “Biphenylene network as sodium ion battery anode material,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 25, no. 5, pp. 4340–4348, 2023.
- [31] Y. Xie, L. Chen, J. Xu, and W. Liu, “Effective regulation of the electronic properties of a biphenylene network by hydrogenation and halogenation,” *RSC advances*, vol. 12, no. 31, pp. 20088–20095, 2022.
- [32] Y. Luo, C. Ren, Y. Xu, J. Yu, S. Wang, and M. Sun, “A first principles investigation on the structural, mechanical, electronic, and catalytic properties of biphenylene,” *Scientific Reports*, vol. 11, Sept. 2021.
- [33] K. Ren, H. Shu, W. Huo, Z. Cui, and Y. Xu, “Tuning electronic, magnetic and catalytic behaviors of biphenylene network by atomic doping,” *Nanotechnology*, vol. 33, no. 34, p. 345701, 2022.
- [34] F. Giustino, *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. Oxford University Press, 2014.
- [35] L. Liang, W. Zheng, R. Yao, Q. Zheng, Z. Yao, T.-G. Zhou, Q. Huang, Z. Zhang, J. Ye, X. Zhou, *et al.*, “Probing quantum many-body correlations by universal ramping dynamics,” *Science Bulletin*, vol. 67, no. 24, pp. 2550–2556, 2022.

- [36] F. Göltl and P. Sautet, “Density functional theory as a key approach in surface chemistry and heterogeneous catalysis,” 2013.
- [37] G. Carleo and M. Troyer, “Solving the quantum many-body problem with artificial neural networks,” *Science*, vol. 355, no. 6325, pp. 602–606, 2017.
- [38] F. Bruneval, “G w approximation of the many-body problem and changes in the particle number,” *Physical review letters*, vol. 103, no. 17, p. 176403, 2009.
- [39] G.-Q. Mao, Z.-Y. Yan, K.-H. Xue, Z. Ai, S. Yang, H. Cui, J.-H. Yuan, T.-L. Ren, and X. Miao, “Dft-1/2 and shell dft-1/2 methods: electronic structure calculation for semiconductors at lda complexity,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 34, no. 40, p. 403001, 2022.
- [40] Q. Wang, M.-h. Wang, K.-f. Wang, Y. Liu, H.-p. Zhang, X. Lu, and X.-d. Zhang, “Computer simulation of biomolecule–biomaterial interactions at surfaces and interfaces,” *Biomedical Materials*, vol. 10, no. 3, p. 032001, 2015.
- [41] C. Stampfl, C. Van de Walle, D. Vogel, P. Krüger, and J. Pollmann, “Native defects and impurities in inn: First-principles studies using the local-density approximation and self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials,” *Physical Review B*, vol. 61, no. 12, p. R7846, 2000.
- [42] T. Van Voorhis and G. E. Scuseria, “A novel form for the exchange-correlation energy functional,” *The Journal of chemical physics*, vol. 109, no. 2, pp. 400–410, 1998.
- [43] L. Noodleman, T. Lovell, W. Han, R. Torres, and F. Himo, “Comprehensive coordination chemistry ii,” 2004.
- [44] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [45] E. Engel and R. M. Dreizler, “Density functional theory,” *Theoretical and mathematical physics*, pp. 11–56, 2011.
- [46] S. Cottenier *et al.*, “Density functional theory and the family of (l) apw-methods: a step-by-step introduction,” *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, vol. 4, no. 0, p. 41, 2002.
- [47] A. C. Pedroza, “Teoria do funcional da densidade uma possivel solucao para o problema de muitos eletrons da mecanica quantica.,” *Physicae Organum*, vol. 2, no. 1, 2016.
- [48] Z. Wu and R. E. Cohen, “More accurate generalized gradient approximation for solids,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 23, p. 235116, 2006.

- [49] J. Chen, Z. Xu, and Y. Chen, “Introduction of density functional theory,” *Electronic Structure and Surfaces of Sulfide Minerals, 1st edn. Amsterdam*, pp. 1–12, 2020.
- [50] M. Filatov and W. Thiel, “Exchange-correlation density functional beyond the gradient approximation,” *Physical Review A*, vol. 57, no. 1, p. 189, 1998.
- [51] R. Van Leeuwen and E. Baerends, “Exchange-correlation potential with correct asymptotic behavior,” *Physical Review A*, vol. 49, no. 4, p. 2421, 1994.
- [52] T. Irifune and T. Tsuchiya, “Phase transitions and mineralogy of the lower mantle, treatise on geophysics,” 2015.
- [53] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [54] J. P. Perdew and W. Yue, “Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation,” *Physical review B*, vol. 33, no. 12, p. 8800, 1986.
- [55] R. Peverati, Y. Zhao, and D. G. Truhlar, “Generalized gradient approximation that recovers the second-order density-gradient expansion with optimized across-the-board performance,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, no. 16, pp. 1991–1997, 2011.
- [56] A. E. Mattsson, R. Armiento, P. A. Schultz, and T. R. Mattsson, “Nonequivalence of the generalized gradient approximations pbe and pw91,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 19, p. 195123, 2006.
- [57] M. A. Hudspeth, B. W. Whitman, V. Barone, and J. E. Peralta, “Electronic properties of the biphenylene sheet and its one-dimensional derivatives,” *ACS Nano*, vol. 4, pp. 4565–4570, July 2010.
- [58] J. E. Post, “Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 96, pp. 3447–3454, Mar. 1999.
- [59] “Chemical equilibria and rates of manganese oxidation,” tech. rep., 1963.
- [60] S. Chowdhury, A. Majumdar, and D. Jana, “Search for magnetism in transition metal atoms doped tetragonal graphene: a dft approach,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 441, pp. 523–530, 2017.
- [61] Z. Xiong, L. Zhong, H. Wang, and X. Li, “Structural defects, mechanical behaviors, and properties of two-dimensional materials,” *Materials*, vol. 14, no. 5, p. 1192, 2021.

- [62] J. Padilha, R. Amorim, A. Rocha, A. da Silva, and A. Fazzio, “Energetics and stability of vacancies in carbon nanotubes,” *Solid State Communications*, vol. 151, pp. 482–486, Mar. 2011.
- [63] N. Kaltsoyannis, J. McGrady, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, and E. Canadell, “Computing the properties of materials from first principles with siesta,” *Principles and applications of density functional theory in inorganic chemistry II*, pp. 103–170, 2004.
- [64] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, “The SIESTA method for ab initio/first-principles materials simulation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, pp. 2745–2779, Mar. 2002.