

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
IGCE - Departamento de Física

Ricardo Brandolt Júnior

Estudo do efeito da hidrogenação sobre as propriedades eletrônicas e vibracionais do grafenileno

Rio Claro-SP
05 de Março de 2021

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
IGCE - Departamento de Física

Ricardo Brandolt Júnior

Estudo do efeito da hidrogenação sobre as propriedades eletrônicas e vibracionais do grafenileno

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Orientador: Professor Dr. Ricardo Paupitz B. dos Santos

Rio Claro-SP
05 de Março de 2021

Ricardo Brandolt Júnior

Estudo do efeito da hidrogenação sobre as propriedades eletrônicas e vibracionais do grafenileno

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Aprovado em 26 de fevereiro de 2021.

Comissão Examinadora

Professor Dr. Ricardo Paupitz B. dos Santos
Orientador – UNESP

Professor(a) Dr(a). Alexandre Mesquita
Examinador(a) Interno(a) 1 – UNESP

Professor(a) Dr(a). Makoto Yoshida
Examinador(a) Interno(a) 2 – UNESP

"Nenhuma decisão sensata pode ser tomada
sem que se leve em conta o mundo não
apenas como ele é, mas como ele virá a ser."
Isaac Asimov

.

Resumo

O grafenileno é um promissor material semicondutor e conhecer suas propriedades físicas sob diferentes condições é o primeiro passo de qualquer aplicação tecnológica. Neste trabalho é apresentado algumas propriedades eletrônicas e de fônons desse material em 24 diferentes configurações de adsorção de hidrogênio atômico. Utilizamos métodos computacionais seguindo a aproximação DFTB e de pequenos deslocamentos para obtenção das características físicas. Também é produzido um mapa da adsorção, que permite visualmente identificar as posições preferenciais da interação adsorvente-adsorbato. Ao final do trabalho é discutido a possibilidade de manipulação do gap eletrônico através da adsorção e alguns limites dos métodos que ainda precisam ser vencidos.

Palavras-Chave: Hidrogenação; Grafenileno; DFTB

Abstract

Graphenylene is a promissing semiconductor material and the ability to predict its properties under different conditions is the first step towards technological applications. We present the study of eletronic and phononic properties of the material undergone a adsorption of atomic hydrogen in 24 configurations. We employed computational methods following the DFTB and small displacemente approximations. Furthermore, we constructed an adsorption map which allows the visual identification of the preferred sites of the adsorbate-adsorbant interactions. We were able to show the possibilityof manipulating the material's eletronic gap via adsorption and some challanges faced by the chosen computational methods that still must be overcome.

Keywords: Hydrogenation; Graphenylene; DFTB

Lista de Figuras

1.1 Características do grafenileno puro. Essa figura ilustra as seis informações principais que podemos rastrear para verificar a diferença entre as várias geometrias. 11

2.1 Fluxograma do cálculo de estrutura de bandas. A imagem ilustra os passos e programas são necessários para obtenção de um gráfico de estrutura de bandas. 14
2.2 Ilustração da sobreposição de orbitais. (a) As linhas vermelhas representam a densidade de carga de cada átomo individualmente, que se sobrepõem e formam a superfície azul. (b) Esta é uma imagem que ilustra a distribuição de carga da sobreposição, as linhas vermelhas são curvas de densidade constantes e os tons de azul mais fortes indicam mais concentração. 19
2.3 Exemplo de cristal cúbico. O esquema ilustra um plano de uma cadeia tri-dimensional. O átomo vermelho foi retirado de sua posição de equilibro. 20
2.4 Construção da primeira zona de Brillouin de uma rede triangular. (a) primeiro é traçada uma linha entre os primeiros vizinhos de um ponto de referência, (b) depois planos perpendiculares ao ponto médio das retas obtidas no passo anterior e (c) a região delimitada pela intersecção dos planos é a primeira zona de Brillouin: a região cujos pontos estão mais próximos da referência do que qualquer outro ponto. 23
2.5 Caminho de simetria da rede hexagonal. As retas pretas ilustram a primeira zona de Brillouin e as linhas vermelhas o caminho de simetria. 24
2.6 Ilustração dos três sistemas que precisam ser considerados para obter a energia de adsorção. 25

3.1 Conjunto de geometrias alternadas e BPC puro. As onze configurações da figura estão em ordem de menor para maior adsorção. Neste trabalho serão referidas como n-ésima geometria alternada de proporção H:C. 28
3.2 Conjunto de geometrias diretas. As doze configurações da figura estão em ordem de menor para maior adsorção. Neste trabalho serão referidas como n-ésima geometria alternada de proporção H:C. As geometrias indicadas em vermelho são estados que de menor energia, mas não convergem o parâmetro de força. 29

3.3 Mapa de adsorção para hidrogênio atômico. Os círculos pretos representam a posição relativa dos átomos de carbono e estão desenhados somente para facilitar a leitura do gráfico. Os vários pontos menores e coloridos representam possíveis posições do átomo de hidrogênio. A energia total do sistema, em elétron-Volts, para cada posição do adsorbato é colorida na escala de azul para vermelho. Este gráfico mostra somente o mapa obtido no plano de altura igual a distância de ligação C-H obtida em nossos resultados numéricos: 1.135 Å. 32
3.4 Ilustração dos caminhos de simetria utilizados na determinação das estruturas de bandas. Em preto observa-se os vetores da rede recíproca e o contorno da primeira zona de Brillouin, em vermelho o caminho de alta simetria para cada geometria. 33
3.5 Estruturas de bandas de fônons. Essa coleção não mostra todas as dispersões estudadas mas é ilustrativa do comportamento geral apresentado por todas as geometrias. 36
3.6 Estruturas de bandas de fônons. Essa coleção não mostra todas as dispersões estudadas mas é ilustrativa do comportamento geral apresentado por todas as geometrias. 38

A.1 Repetição da ilustração dos caminhos de simetria utilizados na determinação das estruturas de bandas. Em preto observa-se os vetores da rede recíproca e o contorno da primeira zona de Brillouin, em vermelho o caminho de alta simetria para cada geometria. 45
A.2 Gráficos de dispersão para o grafenileno puro. 46
A.3 Gráficos de dispersão para a geometria 1-GD1:12. 47
A.4 Gráficos de dispersão para a geometria 1-GA2:12. 48
A.5 Gráficos de dispersão para a geometria 1-GA4:12. 49
A.6 Gráficos de dispersão para a geometria 1-GD4:12. 50
A.7 Gráficos de dispersão para a geometria 2-GA4:12. 51
A.8 Gráficos de dispersão para a geometria 2-GD4:12. 52
A.9 Gráficos de dispersão para a geometria 3-GA4:12. 53
A.10 Gráficos de dispersão para a geometria 3-GD4:12. 54
A.11 Gráficos de dispersão para a geometria 1-GA6:12. 55
A.12 Gráficos de dispersão para a geometria 1-GD6:12. 56
A.13 Gráficos de dispersão para a geometria 2-GA6:12. 57
A.14 Gráficos de dispersão para a geometria 2-GD6:12. 58
A.15 Gráficos de dispersão para a geometria 1-GA8:12. 59
A.16 Gráficos de dispersão para a geometria 1-GD8:12. 60
A.17 Gráficos de dispersão para a geometria 2-GA8:12. 61

A.18 Gráficos de dispersão para a geometria 2-GD8:12. 62
A.19 Gráficos de dispersão para a geometria 1-GA10:12. 63
A.20 Gráficos de dispersão para a geometria 1-GD10:12. 64
A.21 Gráficos de dispersão para a geometria 1-GA12:12. 65
A.22 Gráficos de dispersão para a geometria 1-GD12:12. 66

Lista de Tabelas

3.1 Energias de adsorção obtidas computacionalmente 31
3.2 Propriedades estruturais das geometrias encontradas 34
3.3 Gap eletrônico de cada geometria 35

Sumário

1 Introdução **11**

2 Métodos Computacionais **13**

2.1 *Atomic Simulation Environment* 13

2.2 *Density Functional Tight-Binding* 15

2.2.1 Aproximação por densidade eletrônica 15

2.2.2 Método *Tight-Binding* na aproximação DFT 17

2.3 Métodos de pequenos deslocamentos para fônons 20

2.4 Estrutura de bandas para elétrons e fônons 22

2.5 Obtenção da configuração de menor energia 24

2.5.1 Energia de adsorção 25

2.5.2 Mapa de adsorção 26

3 Resultados **27**

3.1 Geometrias estudadas 27

3.2 Estudo de Adsorção 31

3.2.1 Energia de adsorção 31

3.2.2 Mapa de adsorção 32

3.3 Dispersão eletrônica 32

3.3.1 Avaliação geométrica 32

3.3.2 Estrutura de bandas eletrônicas 35

3.4 Estrutura de bandas fonônica 37

4 Conclusão **39**

Referências Bibliográficas **41**

A Figuras de dispersão **45**

1 Introdução

Materiais de carbono tem sido um foco na busca de novos materiais incentivados pela capacidade de formar ligações C-C em hibridizações sp1, sp2 e sp3. Isso significa que geometrias de diferentes dimensionalidades são possíveis, permitindo manipular as propriedades físicas para aplicações específicas. A forma bi-dimensional mais comum de carbono é o grafeno, um dos materiais mais estudados nos últimos anos. Uma das buscas mais comuns acerca do grafeno são tentativas de aumentar seu gap para que ele se torne atraente em aplicações eletrônicas. (KHARISSOVA; KHARISOV; GONZALEZ, 2019) Nos últimos anos novos alótropos 2D de carbono foram propostos e sintetizados, neste trabalho uma dessas formas é explorada: o grafenileno.

Este trabalho estuda a hidrogenação do alótropo de carbono conhecido como grafenileno ou *byphenilene carbon* (BPC). Sua célula unitária contém doze átomos de carbono na hibridização sp2 em uma estrutura de tipo bi-fenileno, é caracterizada pela distância de três ligações, o comprimento dos dois vetores de rede que formam o plano da folha e o ângulo entre eles. Esse material é um semi-condutor de gap direto em torno de 0.8 eV com poros periódicos de aproximadamente 5.5 Å de diâmetro (BRUNETTO *et al.*, 2012; ENYASHIN; IVANOVSKII, 2011). A imagem 1.1 ilustra a célula unitária do material e suas características chave. O BPC foi recentemente sintetizado através de dois métodos: via reação de *zipping* inter-polimérica com fluoreto de hidrogênio (HF) (FAN *et al.*, 2020)

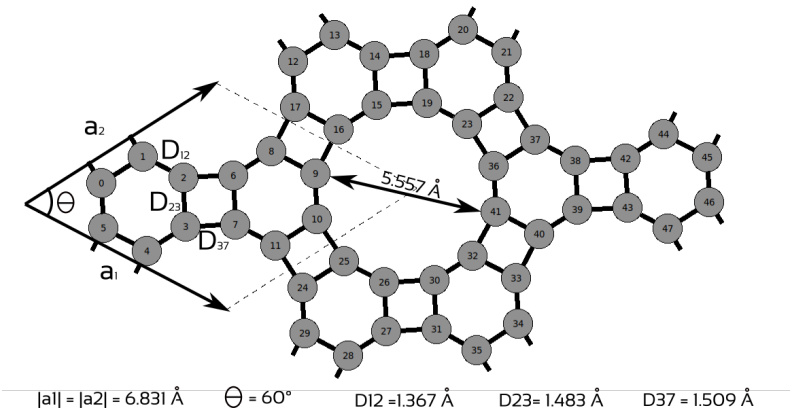


Figura 1.1: Características do grafenileno puro. Essa figura ilustra as seis informações principais que podemos rastrear para verificar a diferença entre as várias geometrias.

Fonte: resultados numéricos

e com 1,3,5-trihidroxibenzeno como precursor (DU *et al.*, 2017). Há vários trabalhos teóricos que exploram possíveis aplicações do material, sua síntese abre a possibilidade de experimentação das várias previsões exploração de outras formas construídas a partir de folhas bi-dimensionais, como nanotubos e fulerenos(KOCH *et al.*, 2015).

Sobre os trabalhos que preveem usos do grafenileno há possibilidade de explorar sua característica de semi-condutor. Em (VILLEGAS-LELOVSKY; PAUPITZ, 2020) os autores exploram a estrutura eletrônica para construção de dispositivos bi-dimentsionais baseado em junções pn.

Sua geometria porosa também pode ser bem aproveitada. O diâmetro dos anéis mais largos de 12 carbonos foram explorados como um possível separador de gases na purificação de hidrogênio e hélio em sua geometria de equilíbrio (SONG *et al.*, 2013). A capacidade de separação também foi explorada sob condições de deformações para ampliar a capacidade de seleção para moléculas de CO, CO2, N2 e CH4 (ZHU *et al.*, 2016) podendo até ser usada em processos de dessalinização (BABICHEVA *et al.*, 2020).

O grafenileno, como outros alótropos bi-dimensionais de carbono, pode ser usado como absorvente para vários adsorventes. Uma aplicação em particular bastante interessante é no armazenamento de íon de lítio servindo de ânodo na construção de baterias (HANKEL; SEARLES, 2016). Ainda no contexto de energia, o grafenileno pode ser dopado com diversos metais (Li, Na, K e Ca), consequentemente há transferência de carga desses adsorbato para o absorvente e esse sistema foi explorado como potencial para armazenamento de H2 que pode ser usado como combustível limpo (HUSSAIN; HANKEL; SEARLES, 2017).

O intuito deste trabalho é caracterizar a hidrogenação de grafenileno. Já foi mostrado em (LIU; MIAO; LIU, 2015) que o gap do material pode ser modificado através da adsorção de hidrogênio atômico em certas concentrações, a dinâmica de adsorção para esse adsorvente também foi estudada em (SPLUGES; AUTRETO; GALVAO, 2017). O intuito deste trabalho é caracterizar outras geometrias não contempladas anteriormente. Consideramos 24 possíveis configurações da adsorção de hidrogênio separadas em dois grupos: um com ligações C-H geometricamente alternadas e outro com todas as ligações C-H feitas de um único lado da folha.

Foi feita a seguinte separação dos objetivos do trabalho: estudar a aproximação *Density Functional Tight-Binding* para abordar propriedades eletrônicas e o método de pequenos deslocamentos para propriedades vibracionais; avaliar a aplicabilidade destas duas aproximações para caracterizar a adsorção de hidrogênio atômico em grafenileno; mapear computacionalmente as possíveis posições que o átomo de hidrogênio pode assumir após sua adsorção e determinar a posição de menor energia. Para concluir esses objetivos é necessário executar as seguintes tarefas: Realizar a otimização geométrica do sistema e prever suas possíveis configurações; calcular a estrutura de bandas eletrônica e fonônica; Analisar os efeitos da adsorção de H sobre o BPC.

2 Métodos Computacionais

O principal programa usado neste trabalho é o pacote de python ASE: *Atomic Simultion Environment* (LARSEN *et al.*, 2017). Esse é um *framework* desenvolvido para trabalhar com simulações de física computacional em uma metodologia orientada a objetos. O pacote possui interface com outros programas que já implementam várias aproximações, calculadoras gráficas e bancos de dados.

Para tarefas específicas outras ferramentas foram utilizadas: DFTB+ (ARADI; HOURAHINE; FRAUENHEIM, 2007) para todos os cálculos de ponto único, protocolos de relaxação e cálculo da dispersão de elétrons; PHON (ALFÈ, 2009) para calculo de dispersão de fônons; VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996) para visualização e preparação dos sistemas; Matplotlib (HUNTER, 2007) para a formatação e produção de gráficos.

A figura 2.1 é um fluxograma do algoritmo. O programa principal foi escrito em Python. As sub-rotinas são programas gratuitos pré-compilados que implementam os métodos selecionados.

2.1 *Atomic Simulation Environment*

Esse é um pacote para Python que consiste em métodos para tratar simulações de física computacional em um contexto de programação orientada a objetos ou invés da tradicional programação estática. Entende-se por programação estática um código que é capaz de ler um arquivo de entrada, executar um certo conjunto de iterações e produzir um arquivo de saída. Esse tipo de método se torna problemático em projetos que envolvem várias análises com diferentes códigos estáticos que usam arquivos de entrada e saída distintos.

A programação orientada a objetos (POKKUNURI, 1989) envolve uma metodologia onde o centro do esforço computacional está no "objeto", uma única entidade que contém todas as informações relevantes para qualquer código do projeto. Essa entidade não é capaz de produzir sozinha as saídas contendo informações, então é escrito um conjunto de métodos que acessem e disponibilizem informações específicas contidas no objeto central. Por exemplo, no ambiente ASE o objeto centro é chamado de *Atom* que contém, obrigatoriamente, um conjunto de posições e espécies químicas. O método *get_positions()*

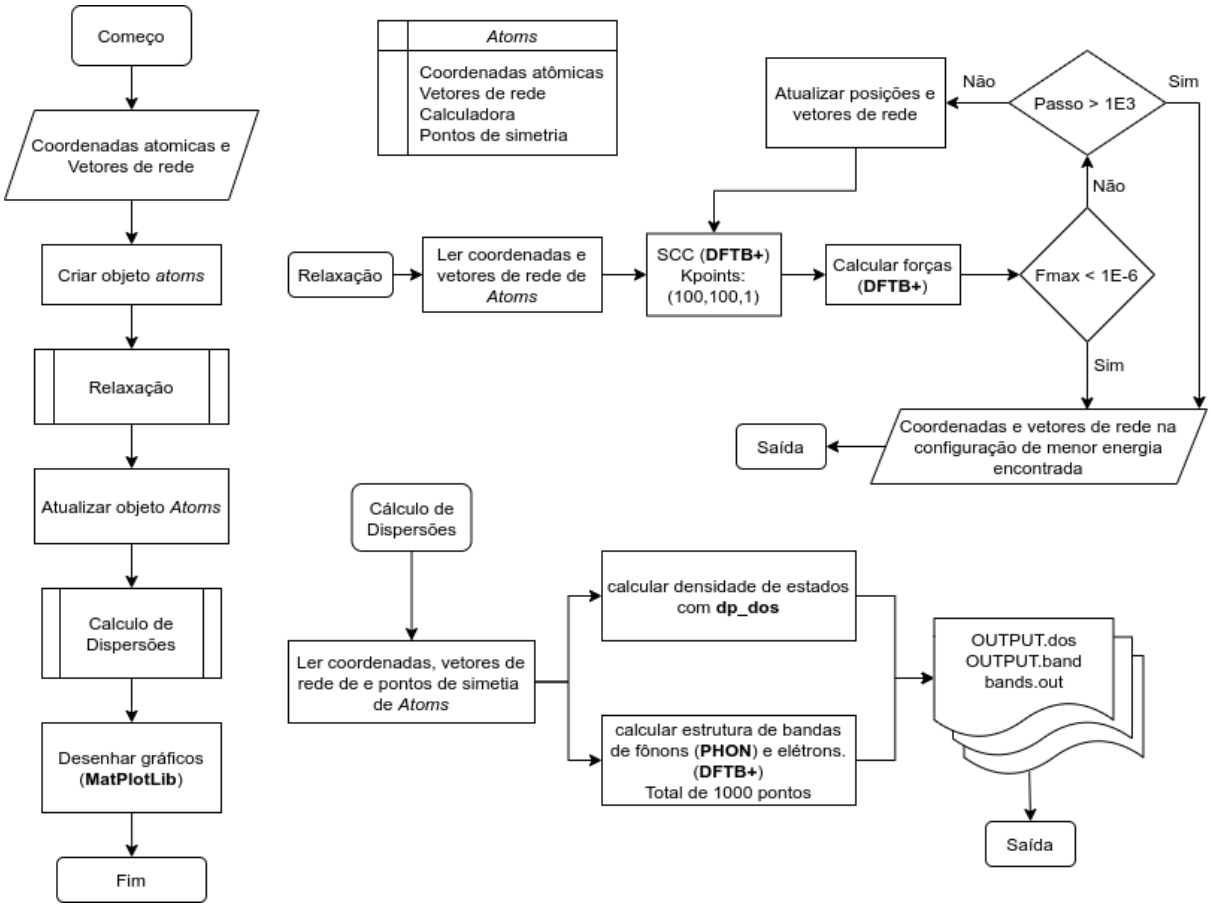


Figura 2.1: Fluxograma do cálculo de estrutura de bandas. A imagem ilustra os passos e programas são necessários para obtenção de um gráfico de estrutura de bandas.

Fonte: autoria própria

é um método que lê o objeto central e escreve na tela quais as posições atômicas contidas no objeto. O conjunto de objetos e métodos constitui uma linguagem orientada a objetos.

A principal vantagem dessa metodologia é que o trabalho computacional muda de foco. Todos os detalhes técnicos de formatação e leitura de arquivos são padronizados em uma única estrutura e um único método correspondente para cada tipo de informação. Fornece transferibilidade entre os arquivos de entrada e saída de diferentes rotinas. A modularização de tarefas facilita a depuração de códigos problemáticos, já que todos os acessos e rotinas estão escritos em rotinas separadas.

2.2 *Density Functional Tight-Binding*

O programa DFTB+ é um programa de código aberto que implementa a aproximação selecionada para nosso estudo. Ele foi utilizado em algorítimos de otimização geométrica e cálculo de ponto fixo. Em todas as suas utilizações foi inclusa análise de cargas auto-consistente e potenciais de van der Waals. (ARADI; HOURAHINE; FRAUENHEIM, 2007; ELSTNER *et al.*, 1998; ELSTNER *et al.*, 2001).

O método DFTB reduz dramaticamente o tempo de processamento sem comprometer significativamente a acurácia dos resultados. A parte *Density Functional* consiste em substituir um conjunto de equações para cada elétron de valência por um funcional de densidade eletrônica. A partir das equações de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965) é possível determinar qualquer energia eletrônica do sistema. O *Tight-Binding* é introduzido ao método de densidade eletrônica por Slater e G. Koster (SLATER; KOSTER, 1954) e consiste em escrever o hamiltoniano do sistema como uma combinação linear de orbitais atômicos dos átomos isolados, dependente somente das distâncias interatômicas. Inicialmente, o método aobrdava apenas sistemas periódicos e posteriormente expandido para tratar de sistemas finitos (GORINGE; BOWLER; HERNÁNDEZ, 1997).

Inúmeros trabalhos utilizam este método e fornecem uma revisão histórica e técnica mais aprofundada, recomendamos (OLIVEIRA *et al.*, 2009; HOURAHINE *et al.*, 2020; FRAUENHEIM *et al.*, 2002). Neste trabalho iremos nos aprofundar em alguns aspectos físicos do método que são interessantes para melhor compreensão dos resultados.

2.2.1 Aproximação por densidade eletrônica

Para descrever o modelo utilizado na aproximação DFTB, partiremos da seguinte expressão genérica para a energia de um elétron em um cristal:

$$E = E_c + E_{ee} + E_{ii} + E_{ext} \tag{2.1}$$

Nesta equação o termo E_c representa energia cinética, E_{ee} indica energia por interação entre dois elétrons, E_{ii} indica a energia pela interação entre dois íons (sítios

atômicos que receberam ou perderam carga) e E_{ext} outras interações externas ou de tipo elétron-íon.

O modelo selecionado é uma aproximação do DFT, então primeiro vamos mostrar as equações chave desse. Elas consistem em escrever as diferentes contribuições energéticas em termos de uma função de densidade eletrônica ao invés das coordenadas de cada elétron.

$$\eta_{min}(\vec{r}) = \eta_o(\vec{r}) + \delta\eta(\vec{r}) \tag{2.2}$$

Na forma selecionada a quantidade η_{min} é a densidade que minimiza a equação de energia, η_o é uma densidade inicial e $\delta\eta$ é uma pequena diferença entre as duas. A forma explícita dos termos energéticos e suas dependências em η estão escritas na equação 2.3.

$$\begin{aligned} E_c &= \Sigma_a f_a < \Psi_a| -\frac{1}{2}\nabla^2|\Psi_a >; \\ E_{ee} &= \Sigma_a f_a < \Psi_a|\frac{1}{2}\int \frac{\eta(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}|\Psi_a > + E_{xc}[\eta(\vec{r})]; \\ E_{ext} &=< \Psi_a|V_{ext}|\Psi_a > \end{aligned} \tag{2.3}$$

A função f_a modela a ocupação eletrônica dos estados com auto-energia ϵ_a em relação a uma energia térmica K_BT:

$$f_a = \left[EXP\left(\frac{\epsilon_a - \mu}{K_BT}\right) + 1\right]^{-1} \tag{2.4}$$

Somando todos os termos a energia se torna:

$$E[\eta] = \Sigma_a f_a < \Psi_a| -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + \frac{1}{2}\int \frac{\eta(\vec{r})d^3r}{|\vec{r}-\vec{r'}|}|\Psi_a > + E_{xc}[\eta(\vec{r})] + E_{II} \tag{2.5}$$

A primeira aproximação é considerar que $\delta\eta$ é suficientemente pequeno para ser possível expandir a energia $E[\eta]$ até segunda ordem. Isso introduzira vários termos novos que são organizados em três grupos: E_o representando interações que não possuem transferência de carga e todos os termos oriundos da densidade eletrônica inicial η_o; E_{Coul} representando interações que ocorrem devido a transferência de carga e possui os dois termos de segunda ordem; E_{rep} representando os termos repulsivos, possui os dois termos de ordem zero junto com a energia de interação íon-íon. Os três conjuntos são adequadamente escritos somente em termos da distância entre átomos - os argumentos não serão todos mostrados aqui para podermos tratar com mais enfoque o método DFTB, apontamos o leitor para (KOSKINEN; MAKINEN, 2009) para uma abordagem pedagógica sobre este tema.

As equações finais do método DFT são dependentes de $|\Psi_a >$ e possuem forma:

$$E[\delta\eta(\vec{r})] \approx E_o + E_{Coul} + E_{rep} \tag{2.6}$$

$$\begin{aligned} E_o &\approx \Sigma_a f_a < \Psi_a| - \frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + \frac{1}{2}\int \frac{\eta_o(\vec{r})d^3r}{|\vec{r}-\vec{r'}|} + V_{xc}[\eta_o(\vec{r})]|\Psi_a > \\ E_{Coul} &\approx \frac{1}{2}\Sigma_{I,J}\gamma(R_{I,J})\Delta q_I \Delta q_J \\ E_{rep} &\approx \Sigma_{I,J} V_{rep}(R_{I,J}) \end{aligned} \tag{2.7}$$

O termo E_{rep} é aproximado por um potencial que depende da distância interatômica. Por se tratar de interações de repulsão, elas só existem em distâncias pequenas e são obtidas por simulações de tipo *ab-initio*.

No termo E_{Coul} a variável Δq_I representa o excesso de carga do átomo I, e a função $\gamma(R_{I,J})$, que é igual a uma constante quando $I = J$, caso contrário modela a interação Coulombiana no sistema através da seguinte forma:

$$\gamma(R_{I,J}) = \frac{erf(C_{I,J}R_{I,J})}{R_{I,J}} \tag{2.8}$$

Onde $C_{I,J}$ é uma constante.

2.2.2 Método *Tight-Binding* na aproximação DFT

As equações do DFT dependem explicitamente dos auto-estados $|\Psi_a^I >$ e o método DFTB remove essa dependência considerando apenas orbitais descritos por harmônicos esféricos. Como se os átomos do sistema estivessem livres e seus orbitais se sobrepusessem para formar moléculas. O índice I é introduzido para representar o I-ésimo átomo, enquanto o μ representa um orbital esférico. Este índices irão facilitar o entendimento das equações que requerem a interação entre orbitais vizinhos. Então, a aproximação *Tigh-=Binding* consiste na seguinte equação:

$$|\Psi_a^I > \approx \Sigma_\mu C_\mu^a |\phi_\mu^I > \tag{2.9}$$

O próximo passo é reescrever todos os termos da equação 2.6 e suas contribuições considerando esses orbitais simplificados. Começaremos pelo termo mais longo E_o com a seguinte sequência de passos:

$$E_o \approx \Sigma_a f_a < \Psi_a| - \frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + \frac{1}{2}\int \frac{\eta_o(\vec{r})d^3r}{|\vec{r}-\vec{r'}|} + V_{xc}[\eta_o(\vec{r})]|\Psi_a >$$

$$E_o \approx \Sigma_a f_a \left[\Sigma_\mu C_\mu^{a*} < \phi_\mu^I|\right] - \frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + \frac{1}{2}\int \frac{\eta_o(\vec{r})d^3r}{|\vec{r}-\vec{r'}|} + V_{xc}[\eta_o(\vec{r})] \left[\Sigma_\nu C_\nu^a|\phi_\nu^I >\right]$$

$$E_o \approx \Sigma_a f_a \Sigma_{\mu,\nu} C_\mu^{a*} C_\nu^a < \phi_\mu^I| - \frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + \frac{1}{2}\int \frac{\eta_o(\vec{r})d^3r}{|\vec{r}-\vec{r'}|} + V_{xc}[\eta_o(\vec{r})]|\phi_\nu^I >$$

Por fim agrupamos os Bra-Kets e o operador entre eles em uma única matriz como na equação 2.10. Esse termo representa as interações dos vários orbitais oriundos do próprio sítio atômico I.

$$E_o \approx \Sigma_a f_a \Sigma_{\mu,\nu} C_\mu^{a*} C_\nu^a H_{\mu\nu}^I \tag{2.10}$$

Em seguida vamos utilizar a aproximação no termo E_{Coul} que depende dos auto-estados através da diferença de carga Δq_I. O método aplica a análise de Mulliken, que consiste em comparar as cargas de um átomo cujos orbitais estão sobrepostos com as cargas do mesmo átomo num estado neutro:

$$\begin{aligned} \Delta q_I &= q_I - q_I^o; \\ q_I &= \Sigma_a f_a < \Psi_a^I|\Psi_a^J > \end{aligned} \tag{2.11}$$

q_I^o é a carga do átomo em seu estado neutro.

O próximo passo é aplicar a aproximação para a diferença de carga:

$$q_I = \Sigma_a f_a \Sigma_{\mu\nu} C_\mu^{a*} C_\nu^a < \phi_\mu^I|\phi_\nu^J > \tag{2.12}$$

A equação 2.12 é de bastante significância neste modelo, por isso vamos avaliar mais a fundo o que ela traduz do fenômeno. Essa equação descreve a quantidade de carga que possuí um átomo I-ésimo no cristal ou molécula sendo descrita. Para isso, a suposição de *Tight-Binding* utiliza apenas a situação de elétrons fortemente ligados, em outras palavras, elétrons localizados. Mas de que forma? Supondo que os átomos podem ser descritos inteiramente por harmônicos esféricos, que são soluções de menor energia para um átomo isolado.

Quando esses átomos isolados se aproximam para formar ligações químicas, o modelo permite que seus orbitais esféricos se sobreponham e deformem para construir os auto-estados do sistema completo. A figura 2.2 ilustra, para apenas um par de átomos, a sobreposição no modelo de *tight-binding*:

A distribuição de elétrons no espaço se torna concentrada entre o par de átomos, quando isso ocorre interpretamos que nosso modelo indica a formação de uma ligação

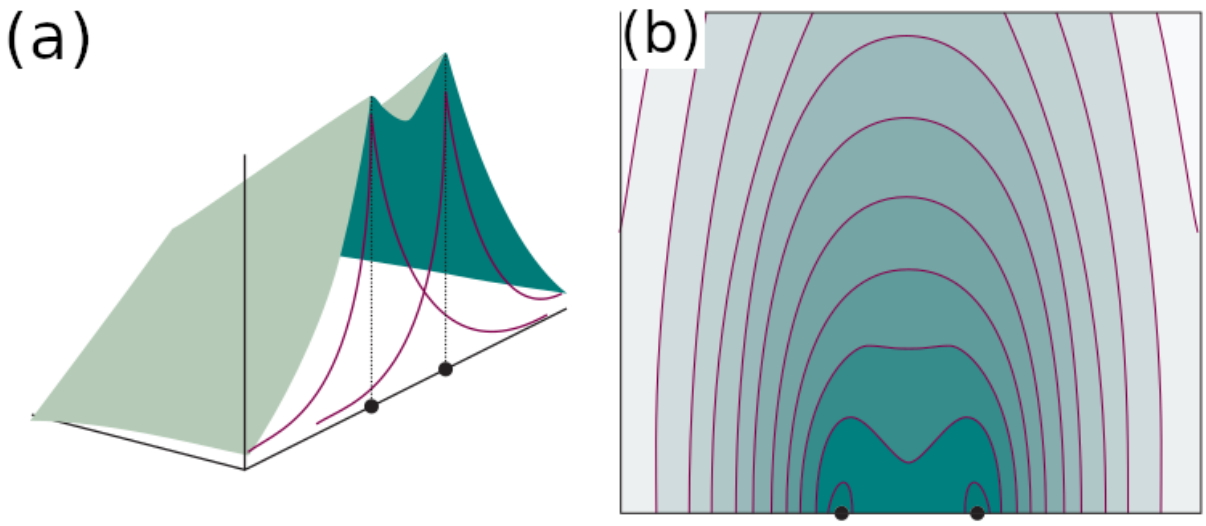


Figura 2.2: Ilustração da sobreposição de orbitais. (a) As linhas vermelhas representam a densidade de carga de cada átomo individualmente, que se sobrepõem e formam a superfície azul. (b) Esta é uma imagem que ilustra a distribuição de carga da sobreposição, as linhas vermelhas são curvas de densidade constantes e os tons de azul mais fortes indicam mais concentração.
Fonte: (ATKINS; PAULA, 2010)

química. Nesta condição, os elétrons estão presos nesta região interatômica, responsáveis pela estabilidade do sistema, por isso são considerados fortemente ligados.

Essa construção é descrita matematicamente pela soma de integrais $\Sigma_{\mu\nu} < \phi_\mu^I | \phi_\nu^J >$ da equação 2.12, considerando todos os orbitais e pares atômicos (I,J):

$$\begin{aligned} \Sigma_{\mu\nu} < \phi_\mu^I | \phi_\nu^J > = & \Sigma_{\mu\nu} < \phi_\mu^I | \phi_\mu^I > + < \phi_\nu^I | \phi_\nu^I > + < \phi_\nu^I | \phi_\mu^I > \\ & + \Sigma_{\mu\nu} < \phi_\mu^I | \phi_\mu^J > + < \phi_\nu^I | \phi_\nu^J > + < \phi_\nu^I | \phi_\mu^J > \end{aligned} \tag{2.13}$$

Os três primeiros termos representam a interação entre orbitais de um mesmo átomo e sua forma é bastante simples. Como estamos considerando auto-estados ortonormais que são solução do caso de um átomo livre: o par que tem o mesmo sub-índice resulta em 1 e o par que não tem o mesmo sub-índice resulta em zero. Ou seja, os três primeiros termos podem ser simplificados para uma função delta $\delta(\mu, \nu)$.

Os três últimos termos representam a sobreposição entre orbitais de dois átomos de índice (I,J). Aqui é possível fazer aproximações exigindo, por exemplo, que todo par que não representa um primeiro vizinho seja posto como nulo. Não entanto, aqui só iremos agrupar os últimos três termos sob uma única integral de sobreposição $S_{\mu,\nu}$.

$$q_I = \Sigma_a f_a \Sigma_{\mu\nu} C_\mu^{a*} C_\nu^a \left(\delta(\mu, \nu) + \frac{1}{2} S_{\mu,\nu} \right) \tag{2.14}$$

A constante $\frac{1}{2}$ que acompanha a integral de sobreposição é colocada por sua simetria:

$$S_{\mu,\nu} = S_{\nu,\mu} \tag{2.15}$$

2.3 Métodos de pequenos deslocamentos para fônons

A relação de dispersão de fônons é obtida com o programa de código aberto PHON, que implementa a aproximação de pequenos deslocamentos (KRESSE; FURTHMüLLER; HAFNER, 1995; ZHANG; BRIGGS; RAMIREZ-CUESTA, 2019). Essa aproximação considera um cristal em equilíbrio e constrói uma super-célula. Um átomo tem sua posição de equilíbrio perturbada, para avaliar a resposta da rede, a energia potencial do sistema é expandida em série de Taylor até segunda ordem. Em seguida, o programa restaura o sistema ao equilíbrio e perturba um outro átomo do cristal. Esse procedimento é repetido até que a resposta a perturbação de todos os átomos da célula unitária seja avaliada.

Para tornar claro o método, vejamos o caso de um cristal monoatômico de rede cristalina cúbica simples. Livros clássicos de estado sólido obtém soluções algébricas para o caso unidimensional - apontamos o leitor para (SIMON, 2013). No caso tridimensional será feita a mesma abordagem, mas com tratamento vetorial e considerando as interações entre todos os átomos da rede.

Podemos saber a posição de equilíbrio de qualquer átomo do cristal pelo vetor:

$$\vec{r}_{n,o} = \vec{a}_n + \vec{\tau}_n \tag{2.16}$$

O vetor de rede $\vec{a}_n$ aponta para um ponto da rede de Bravais sobre a qual o cristal é montado. O vetor $\vec{\tau}$ é colocado por generalidade, pois em um cristal real é comum que sua base possua mais de um átomo cuja posição é deslocada de uma fração do vetor de rede.

A figura 2.3 mostra um átomo em vermelho com sua posição perturbada.

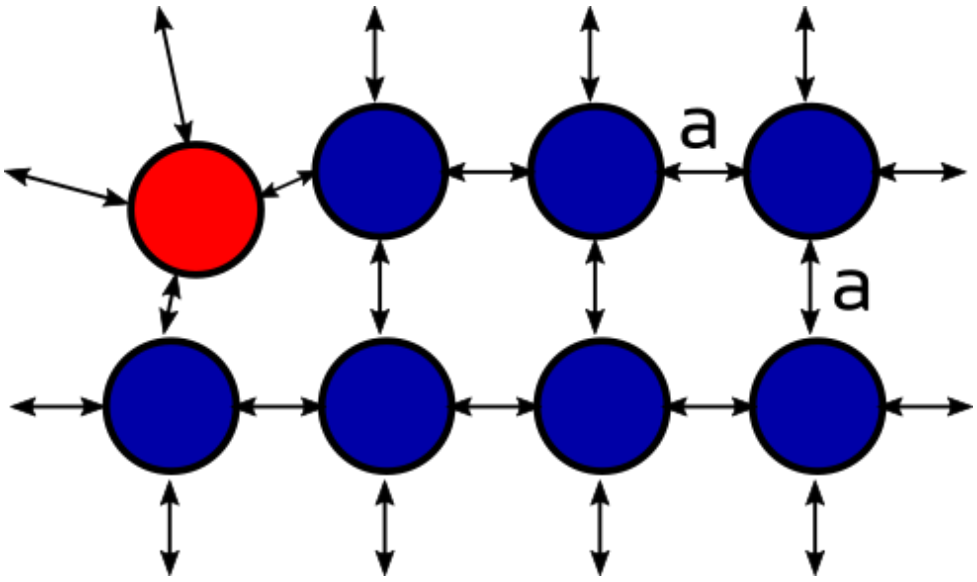


Figura 2.3: Exemplo de cristal cúbico. O esquema ilustra um plano de uma cadeia tri-dimensional. O átomo vermelho foi retirado de sua posição de equilibro.

Fonte: autoria própria

A perturbação pode ser descrita como um vetor e a posição do átomo perturbado pode ser rastreada:

$$\vec{r}_n = \vec{r}_{n,o} + \vec{\delta} \tag{2.17}$$

Em um cristal os fônons irão surgir ao avaliarmos os modos normais de vibração. Esses modos são presentes em sistemas de duas ou mais massas acopladas e são definidos como uma oscilação coletiva em que todas as massas acopladas se movem na mesma frequência. Então o modelo construído não pode apenas perturbar um único átomo e considerar o resto do cristal fixo, temos que considerar a resposta dos outros átomos à perturbação.

A aproximação de pequenos deslocamentos implementada no programa selecionado faz três suposições: primeiro só será considerado interações entre pares de átomos aproveitando a simetria de translação de um sólido cristalino; segundo é considerar que todos os átomos do cristal responderam a perturbação; terceiro é a natureza dessa interação aos pares, de segunda ordem dependendo da separação entre os pares.

Podemos escrever a energia potencial do sistema perturbado:

$$U_{m,n} \approx U_o + \Phi_{m,n}\frac{(\vec{D}_{m,n} - \vec{D}_{m,n,o})^2}{2} \tag{2.18}$$

Onde $\Phi_{m,n}$ é uma matriz que representa a constante de interação entre os pares e os vetores $\vec{D}$ se referem as separações entre o par(m,n). Podemos definir essas distâncias pelas posições dos átomos perturbados. Utilizando a figura 2.3 como auxílio visual, consideramos primeiro a posição do átomo em vermelho e temos liberdade para escolher qualquer um dos átomos em azul para receber o índice m e formar um par. A equação da energia do sistema depende da diferença entre a posição perturbada e da posição de equilibro, então podemos escrever2.18 somente em termos das perturbações:

$$U_{m,n} \approx U_o + \Phi_{m,n}\frac{(\vec{\delta}_n - \vec{\delta}_n)^2}{2} \tag{2.19}$$

A energia total do sistema é a soma da energia de todos os pares, mantendo um dos índices fixos:

$$U_{m,n} \approx U_o + \Sigma_m\Phi_{m,n}\frac{(\vec{\delta}_m - \vec{\delta}_n)^2}{2} \tag{2.20}$$

Para encontrar a relação de dispersão, será necessário escrever as equações do movimento. Então devemos calcular a força a partir do gradiente negativo do potencial que descreve nossa aproximação:

$$M_n\frac{d^2[\vec{\delta}_n]}{dt^2} = \Sigma_m\phi_{m,n}(\vec{\delta}_m - \vec{\delta}_n) \tag{2.21}$$

Supondo que o par de átomos irá oscilar de acordo com uma exponencial, podemos reescrever essa equação de forças como um problema de auto-valores:

$$\begin{aligned} \vec{\delta_n} &= \exp\Big\{-i\vec{K}\cdot\vec{\delta}_n + i\omega t\Big\}; \\ \frac{d^2[\vec{\delta}_n]}{dt^2} &= -\omega^2 \exp\Big\{-i\vec{K}\cdot\vec{\delta}_n + i\omega t\Big\} \end{aligned} \tag{2.22}$$

Inserindo 2.22 em 2.21 podemos escrever:

$$\omega^2 e^{-i\vec{K}\cdot\vec{\delta}_n} e^{i\omega t} = \Sigma_m \frac{-\phi_{m,n}}{M_n}(e^{i\vec{K}\cdot\vec{\delta}_n - i\vec{K}\cdot\vec{\delta}_m} - 1)e^{-i\vec{K}\cdot\vec{\delta}_n} e^{i\omega t} \tag{2.23}$$

As frequências permitidas ao sistema são obtidas a partir da equação:

$$D_n\left[\vec{\delta_n}\right] = \lambda\delta_n \tag{2.24}$$

Em que buscamos os autovalores da matriz:

$$D_n = \Sigma_m \frac{\phi_{m,n}}{M_n}(e^{i\vec{K}\cdot\vec{\delta}_n - i\vec{K}\cdot\vec{\delta}_m}) \tag{2.25}$$

Perceba que a matriz central do método $D_{m,n}$ depende dos coeficientes das interações entre os pares de átomos $\Phi_{m,n}$. O protocolo descrito de deslocar um átomo da célula unitária e, todos pares com os átomo do cristal não funciona bem computacionalmente porque a descrição matemática de um sólido cristalino requer que existam infinitas repetições da célula unitária em todas as direções. Então o ponto crucial deste método é substituir o cristal por uma super-célula grande o suficiente para que a interação de cada átomo com os pares mais distantes caia para zero. Nesta condição, os coeficientes são obtidos diretamente de 2.21.

$$\Phi_{m,n} = \frac{|\vec{F_{m,n}}|}{M_n} \tag{2.26}$$

Neste trabalho o módulo da força é calculado através de uma simulação de ponto fixo utilizando a aproximação DFTB descrita em 2.2.

2.4 Estrutura de bandas para elétrons e fônons

A relação mostra quais auto-valores de energia (ou frequência via $E = \hbar\omega$) são acessíveis para auto-estado descrito por um vetor de onda $\vec{K}$. Como tratamos de sistemas periódicos não há necessidade de avaliar todo o espaço, matematicamente infinito, pois seu comportamento será a repetição de uma parte finita. Essa repetição é capturada pela simetria da rede recíproca do cristal, apenas sua fração única precisa ser avaliada.

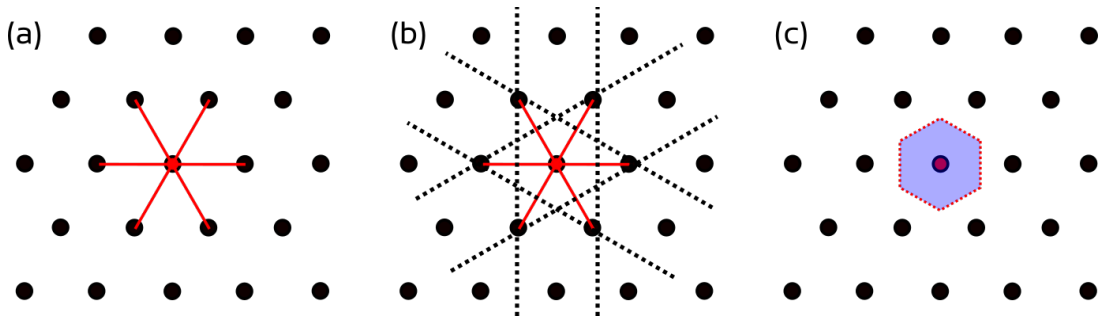


Figura 2.4: Construção da primeira zona de Brillouin de uma rede triangular. (a) primeiro é traçada uma linha entre os primeiros vizinhos de um ponto de referência, (b) depois planos perpendiculares ao ponto médio das retas obtidas no passo anterior e (c) a região delimitada pela intersecção dos planos é a primeira zona de Brillouin: a região cujos pontos estão mais próximos da referência do que qualquer outro ponto.
Fonte: autoria própria

Os métodos DFTB e deslocamentos mínimos fornecem essas relações de dispersão associando para cada ponto tri-dimensional da rede recíproca um conjunto de valores permitidos de energia. Para visualizar o comportamento dessas dispersões e extrair física do método numérico aproveitamos da simetria translacional de um cristal.

Qualquer função que descreva as propriedades de um sólido cristalino terá incorporada a si a periodicidade do cristal. Como o espaço recíproco é construído com base nos vetores de rede do espaço real, a relação de dispersão também tem essa característica. Consequentemente, só é necessário avaliar apenas um período completo da função $\omega(\vec{K})$ para termos confiança de que a descrição está completa dentro das limitações do modelo selecionado.

Um período completo é descrito pelo região conhecida como primeira zona de Brillouin e há várias maneiras de obter seus limites. Para aplicações computacionais, conhecer o método geométrico de obtenção é suficiente. Se são dados os vetores da rede de Bravais real, é possível definir os vetores da rede recíproca através das equações (KITTEL, 2013):

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{V} \qquad \vec{b}_j = 2\pi \frac{\vec{a}_k \times \vec{a}_i}{V} \qquad \vec{b}_k = 2\pi \frac{\vec{a}_i \times \vec{a}_j}{V} \tag{2.27}$$

Os vetores $\vec{a}_{ijk}$ são vetores da rede real e V é o volume de uma célula unitária, com os vetores da rede recíproca b_{ijk} podemos construir um conjunto de pontos no espaço com dimensão de m^{-1}. Um ponto qualquer é selecionado e uma reta o ligando a todos seus primeiros vizinhos é traçada, em seguida perpendicular ao ponto médio de cada uma dessas retas é construído um plano. A região delimitada pela intersecção destes planos é a primeira zona de Brillouin.

Em um contexto computacional é escrito um programa que, em torno de um ponto referência da rede recíproca, procure a região que esteja mais próxima da referência do que de qualquer um de seus primeiros vizinhos. A figura 2.4 ilustra os três passos.

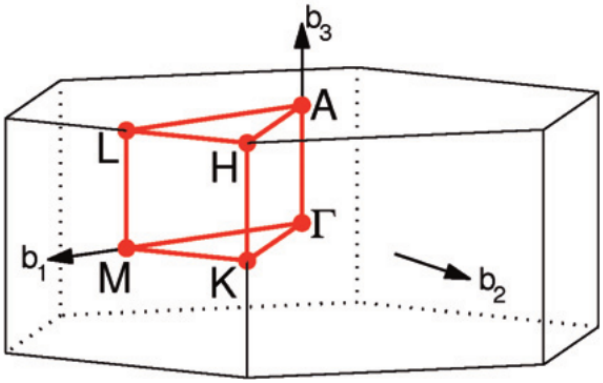


Figura 2.5: Caminho de simetria da rede hexagonal. As retas pretas ilustram a primeira zona de Brillouin e as linhas vermelhas o caminho de simetria.

Fonte: (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010)

Em três dimensões temos um prisma de base hexagonal e apenas uma fração dessa região precisa ser avaliada devido a simetria de sua geometria. No material tratado neste trabalho temos uma rede recíproca triangular como na figura 2.4.

É possível ver que a região azul tem forma de um hexágono regular que pertence ao grupo diedral D_6 (CLARK, 1984), significa que o menor elemento único é um triângulo que pode ser repetido 6 vezes por rotações de 60 graus.

Cada rede recíproca possuí sua geometria característica e sua simetria. O ASE é capaz de avaliar e associar aos átomos em um objeto os seus pontos de simetria e um caminho que contorna o menor elemento único da rede. O pacote implementa para essa tarefa o trabalho (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010). A figura 2.5 ilustra a região tridimensional para a célula hexagonal.

A relação de dispersão relaciona ω com $\vec{K}$ e os vetores de rede são os vários pontos da rede recíproca. Então a estrutura de bandas de um material de mais dimensões é obtida pela coleção das frequências para os vetores de rede ao longo do caminho de simetria da primeira zona de Brillouin.

2.5 Obtenção da configuração de menor energia

Para calcular qualquer uma das propriedades desejadas, é necessário fornecer um sistema em sua configuração de menor energia. O processo de buscar por essa configuração é comumente chamada otimização geométrica. O programa DFTB+ foi selecionado com algoritmo de gradiente conjugado (HESTENES; STIEFEL, 1952), junto da discretização do espaço recíproco por Monkhorst-Pack (PACK; MONKHORST, 1977) com parâmetros (100,100,1). A relaxação é considerada finalizada quando a norma do maior vetor de força no sistema não exceder 10^{-6} N.

O protocolo de relaxação usado neste trabalho sempre envolve três passos: primeiro

o ASE lê uma célula unitária ou super-célula e executa o algoritmo de relaxação restringindo os vetores da rede e a quantidade máxima de 100 passos, o processo finaliza e escreve um novo arquivo contento uma configuração de menor energia. A saída do passo anterior é usada para executar novamente o algoritmo de relaxação, mas agora permite-se que os vetores de rede variem isotropicamente por no máximo 500 passos. Enfim a saída do segundo passo é usada e o algoritmo de relaxação é executado sem nenhuma restrição por 1000 passos. Se ainda assim o algoritmo não conseguir convergir, os átomos do último arquivo de saída são aleatoriamente perturbados e o protocolo é reiniciado.

Em alguns casos esse parâmetro escolhido não é satisfeito após vários ciclos do protocolo. Para estes casos, a energia de cada passo é salva em um arquivo de saída e pode ser avaliada ao longo da relaxação. Se a energia convergir para um nível e pertubações aleatórias não alterem a geometria obtida pelo algoritmo o protocolo é finalizado. Apesar disso e essa geometria é utilizada para as análises seguintes. Neste caso, a seção de resultados deixará explícito quando não temos convergência do parâmetro de força mas sim do nível de energia do sistema.

2.5.1 Energia de adsorção

Define-se como energia de adsorção a diferença entre a energia do adsorbato mais a energia do adsorvente isolados e a energia do sistema completo.

$$E_{adsorcao} = -[E_{sistema} - (E_{adsorbato} + n * E_{adsorvente})] \tag{2.28}$$

Para calcular a energia utilizando a expressão acima é necessário, para cada termo, execuções completas do protocolo de relaxação descrito em 2.5. O adsorvente e adsorbato são relaxados separadamente e as energias resultantes são calculadas e somadas. Em seguida o sistema completo é relaxado e sua energia calculada, esse processo comumente leva a hibridizações diferentes dos átomos que se ligaram química ou fisicamente ao adsorbato. A figura 2.6 ilustra este procedimento.

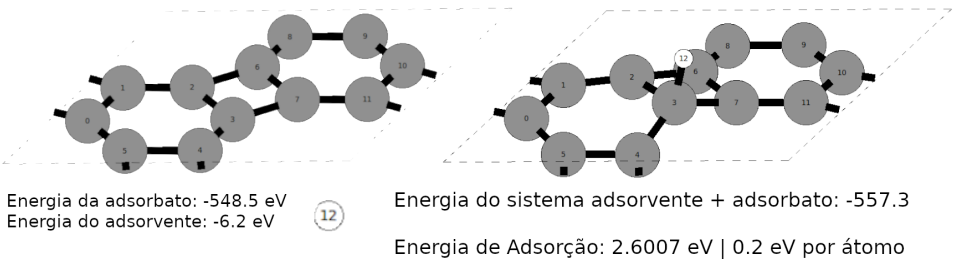


Figura 2.6: Ilustração dos três sistemas que precisam ser considerados para obter a energia de adsorção.
Fonte: autoria própria

2.5.2 Mapa de adsorção

Um mapa de adsorção é uma superfície tri-dimensional que associa a cada ponto do espaço um valor de energia (representado por uma cor). Para obter um mapa a posição do adsorbato é variada em passos discretos, a cada configuração é calculada a energia do sistema.

Fizemos algumas considerações para diminuir a quantidade de configurações necessárias para gerar o mapa. Como tratamos neste trabalho exclusivamente de materiais bidimensionais em vácuo, apenas um dos lados precisa ser descrito. Um valor que pode ser extraído dos protocolos de otimização geométrica é a distância de ligação C-H. Considerando as espécies da folha e adsorbato foi apenas mapeado ± 0.5Åacima e abaixo da distância de ligação em todo o plano do material. Sob essas condições, a posição do adsorbato foi discretizada em 50 pontos para cada direção.

3 Resultados

3.1 Geometrias estudadas

Este trabalho expande alguns já feitos com DFT e dinâmica molecular (LIU; MIAO; LIU, 2015; SPLUGES; AUTRETO; GALVAO, 2017), que estudam, respectivamente, a manipulação o gap do grafenileno através de hidrogenação e a dinâmica de hidrogenação. No primeiro artigo, os autores avaliam várias percentagens de adsorção e geometrias alternadas de hidrogenação. Aqui reproduzimos os resultados do trabalho e expandimos considerando as possibilidades de adsorção de um único hidrogênio atômico por célula unitária e geometrias de adsorção em apenas de um lado da folha.

Uma célula unitária de BPC possui doze átomos de carbono arranjados em um padrão conhecido como bifenileno. Para estudar a adsorção de hidrogênio atômico a seleção de quais dos átomos de carbono receberão um adsorbato é importante. Para as geometrias de adsorção alternadas, foi sempre considerado pares de átomos de hidrogênio e um conjunto de onze configurações idênticas as selecionadas no trabalho citado acima. Esse conjunto é especial pois qualquer outra adsorção alternada, pela simetria de translação de um cristal acaba resultando em uma das selecionadas. Para expandir a análise as mesmas onze configurações foram refeitas e a configuração inicial é alterada para que todos os hidrogênios estejam apenas de um lado da folha. Também consideramos uma configuração extra com apenas um átomo de hidrogênio por célula unitária. Em todas as execuções do protocolo de otimização geométrica, o hidrogênio atômico é posicionado 0.8 Angstrons acima ou abaixo dos átomos de carbono da geometria selecionada.

As duas imagens a seguir são as coleções das geometrias finais das vinte e quatro configurações estudadas. Ao longo dessa seção as diferentes geometrias serão diferenciadas pela proporção entre adsorvente e adsorbato e simetria. As onze configurações da figura 3.1 serão chamadas n-ésima geometria alternada de proporção H:C (por exemplo 1-GA2:12), as doze configurações da figura 3.2 serão chamadas n-ésima geometria direta de proporção H:C (por exemplo 1-GD1:12).

Foi possível convergir o parâmetro de força estipulado na seção 2.5 para considerar a geometria como a de menor energia para todos os sistemas do grupo GA. A figura 3.2 mostra as 1-GD1:12 e 1-G2:12 em preto e foram as únicas que convergiram.

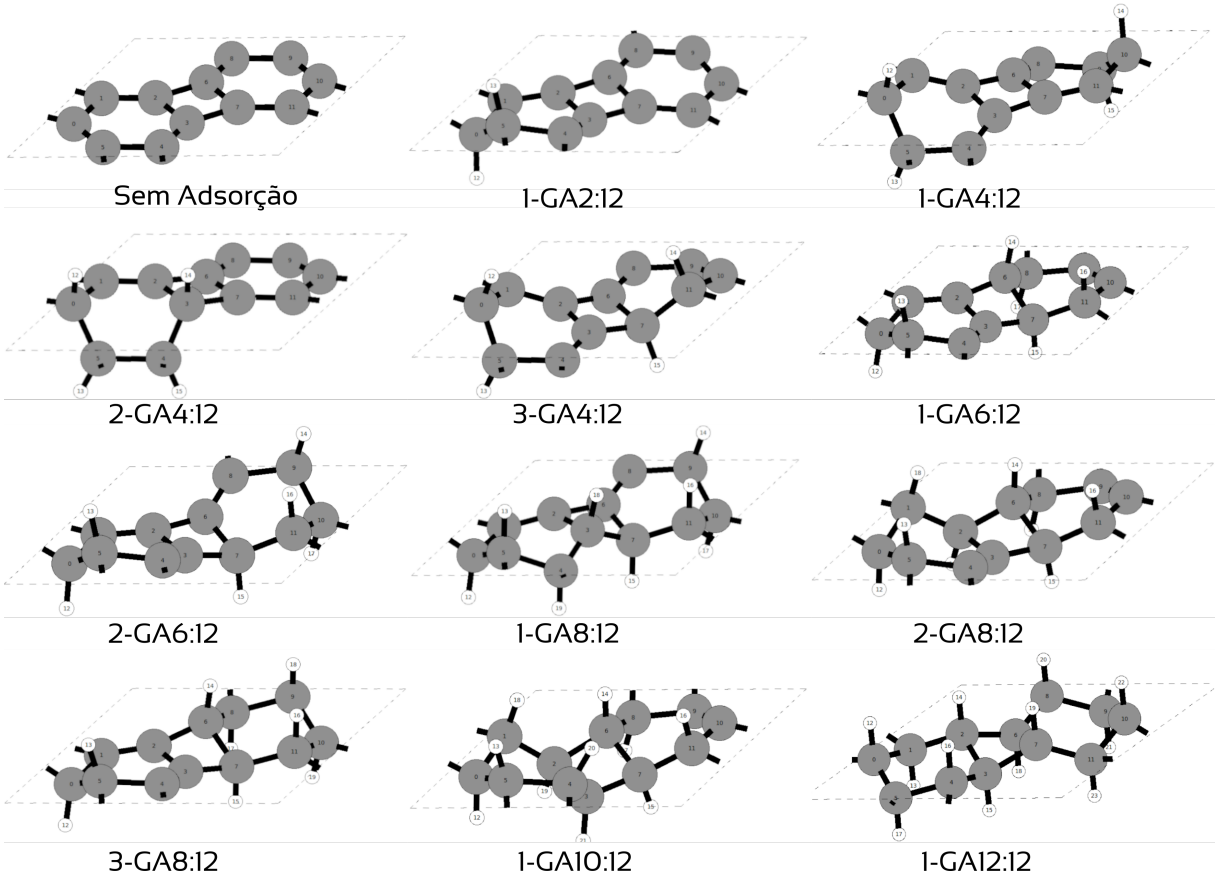


Figura 3.1: Conjunto de geometrias alternadas e BPC puro. As onze configurações da figura estão em ordem de menor para maior adsorção. Neste trabalho serão referidas como n-ésima geometria alternada de proporção H:C.

Fonte: autoria própria

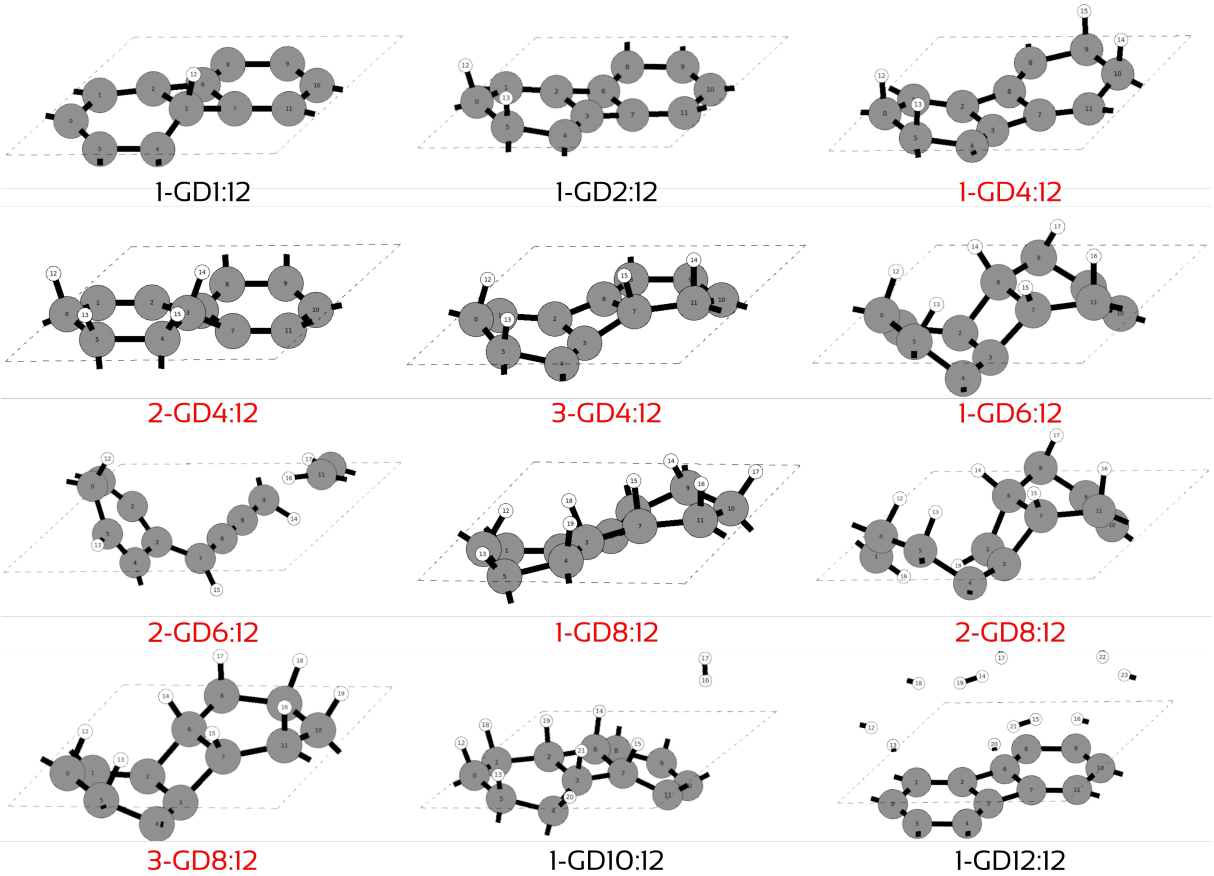


Figura 3.2: Conjunto de geometrias diretas. As doze configurações da figura estão em ordem de menor para maior adsorção. Neste trabalho serão referidas como n-ésima geometria alternada de proporção H:C. As geometrias indicadas em vermelho são estados que de menor energia, mas não convergem o parâmetro de força.

Fonte: autoria própria

As geometrias com nome em vermelho: 1-GD4:12, 2-GD4:13, 3-GD4:12, 1-GD6:12, 1-GD8:12, 2-GD8:12 e 3-GD8:12 não convergem no parâmetro de força. O algoritmo de gradiente conjugado não consegue reduzir o parâmetro abaixo de 0.4×10^{-4}. No entanto, a energia total do sistema não diminui após 500 passos do algoritmo, um descrição rigorosa nesse caso requer muitos mais passos do algoritmo de otimização geométrica e dinâmicas a baixas temperaturas.

Esse tipo de estado não representa um mínimo global da energia do sistema, ou seja, o algoritmo não consegue encontrar uma configuração próxima da obtida que reduza ainda mais a energia do sistema. Significa que a forma da energia de sistema em função das posições atômicas descreve, próximo do mínimo, uma superfície bastante plana em que várias configurações próximas umas das outras produzem variação muito pequena na energia total do sistema. Pode também ser indicativo que o mínimo adequado é representado por um poço raso, consequentemente pequenas perturbações são suficientes para levar o sistema para outro mínimo local. Como não foi possível encontrar um mínimo satisfatório temos uma indicação de que um possível estado meta-estável esteja presente em uma configuração próxima daquela que foi obtida. Essa hipótese só pode ser confirmada ao realizar mais simulações que envolvem dinâmicas térmicas, que exigiriam um tempo computacional maior do que o que temos disponível para a conclusão do presente trabalho.

Um resultado interessante é a convergência completa das configurações 1-GD10:12 e 1-GD12:12 apesar de serem as maiores frações C:H. A maior diferença das duas citadas é a formação de ligações H-H e distorção drástica da geometria inicial. As condições iniciais de todos os protocolos de otimização geométrica favoreciam a formação de ligações C-H porque os átomo de hidrogênio foram sempre postos a mais próximos dos átomos de carbono do que a distância comum de ligação entre eles. Mesmo assim nos casos de alta concentração de adsorbato há aparição de moléculas H2, junto da falha para obter um mínimo satisfatório para as outras geometrias e energias de adsorção positivas temos fortes indícios de que as geometrias diretas são possíveis mas que algumas configurações não são energeticamente favoráveis quando comparadas as geometrias alternadas.

3.2 Estudo de Adsorção

3.2.1 Energia de adsorção

Com as geometrias de menor energia é possível calcular a energia de adsorção de cada configuração. Os resultados estão na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Energias de adsorção obtidas computacionalmente

Geometria	Energia de Adsorção (eV)		Energia por átomo (eV)	
	GA	GD	GA	GD
1-__1:12	—	2.601	—	0.200
1-__2:12	7.841	7.055	0.560	0.504
1-__4:12	14.783	11.958	0.924	0.747
2-__4:12	16.406	15.066	1.025	0.942
3-__4:12	15.298	11.964	0.956	0.747
1-__6:12	22.984	19.524	1.277	1.085
2-__6:12	22.740	20.799	1.263	1.156
1-__8:12	30.816	25.162	1.540	1.258
2-__8:12	30.816	27.266	1.541	1.363
3-__8:12	30.416	25.040	1.521	1.252
1-__10:12	39.750	35.611	1.807	1.619
1-__12:12	46.362	52.978	1.932	2.207

A primeira coluna indica proporção de adsorbato para adsorvente, a distinção entre geometrias diretas ou alternadas é feita nas outras colunas. A segunda e quarta coluna mostram as energias associadas as geometrias alternadas. A terceira e quinta coluna mostram as energias associadas as geometrias diretas.

Fonte: resultados numéricos

Obtivemos somente energias de adsorção positivas e isso indica que a configuração adsorvente+adsorbato é favorável. Outro padrão que surge é que o grupo de configurações alternadas aparenta ser mais estável do que o grupo de configurações diretas. Isso corrobora a ideia de que ambas configurações são possíveis, mas as geometrias alternadas são mais favoráveis do que as diretas.

3.2.2 Mapa de adsorção

Foi possível construir um mapa de adsorção seguindo o procedimento descrito na seção 2.5.2 e produzir o resultado mostrado na figura 3.3.

O mapa visto por um ângulo superior revela que o hidrogênio atômico tem configurações mais estáveis quando colocado sobre os átomos de carbono. O mapa permite boa intuição sobre o caminho que o átomo descreve quando sua posição é alterada pelo protocolo de otimização geométrica. A tendência é que sua posição se altere na direção de maior decréscimo da equação de energia, ou seja, dos pontos vermelhos para os pontos azuis.

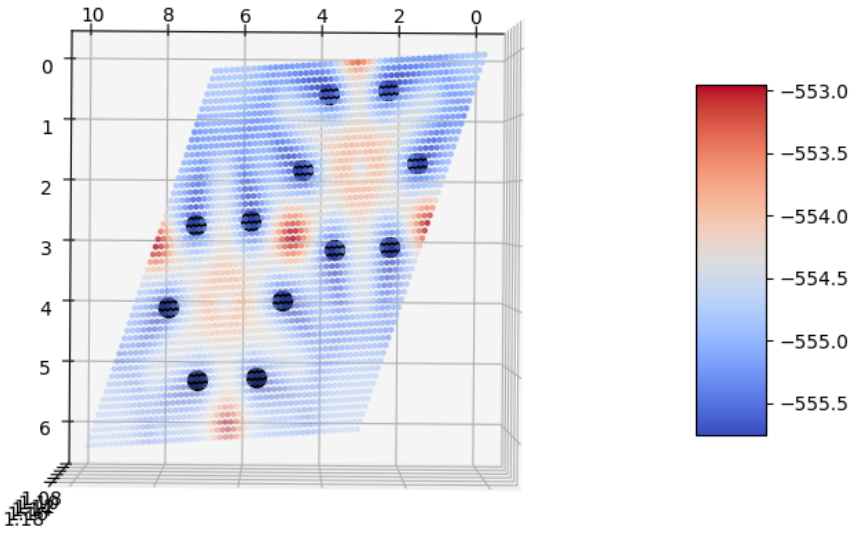


Figura 3.3: Mapa de adsorção para hidrogênio atômico. Os círculos pretos representam a posição relativa dos átomos de carbono e estão desenhados somente para facilitar a leitura do gráfico. Os vários pontos menores e coloridos representam possíveis posições do átomo de hidrogênio. A energia total do sistema, em elétron-Volts, para cada posição do adsorbato é colorida na escala de azul para vermelho. Este gráfico mostra somente o mapa obtido no plano de altura igual a distância de ligação C-H obtida em nossos resultados numéricos: 1.135 Å.

Fonte: resultados numéricos

3.3 Dispersão eletrônica

Não foram todas as adsorções que preservaram a geometria da célula unitária Hexagonal do grafenileno. Por isso não podemos utilizar indiscriminadamente o mesmo caminho para todas as geometrias. Antes de apresentar os resultados finais das diversas estruturas de bandas, é importante rever qual a estrutura de cada geometria.

3.3.1 Avaliação geométrica

Podemos avaliar todas as geometrias estudadas para verificar mudanças significativas em sua célula unitária que justifiquem uma alteração do caminho de simetria para o cálculo

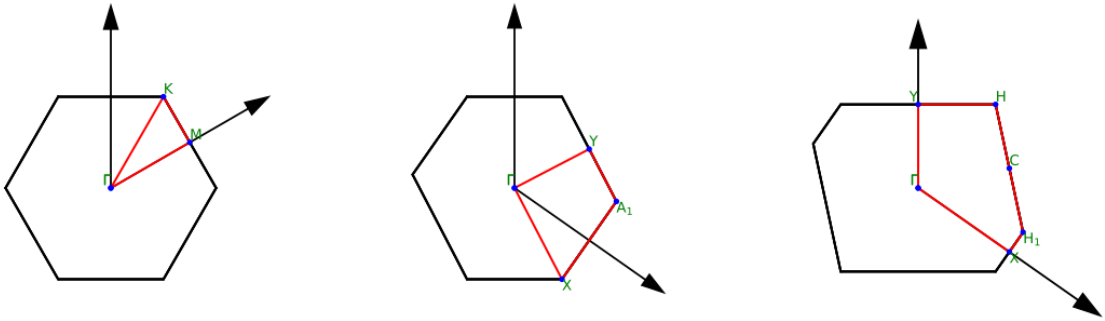


Figura 3.4: Ilustração dos caminhos de simetria utilizados na determinação das estruturas de bandas. Em preto observa-se os vetores da rede recíproca e o contorno da primeira zona de Brillouin, em vermelho o caminho de alta simetria para cada geometria.

Fonte: (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010)

da estrutura de bandas. Para essa análise as distâncias, vetores e ângulos discutidos em 1 foram rastreados.

A tabela 3.2 compila os resultados dessa análise estrutural. É possível observar que a adsorção de hidrogênio em qualquer configuração tende a diminuir as distâncias de ligação rastreadas. Qual ligação é afetada exatamente depende da configuração selecionada. Por exemplo para 3-GD4:12 a distância D_{37} se mantém a mesma enquanto a distâncias D_{12} e D_{23} variam, respectivamente, por 0.34 Åe 0.72 Å.

As células unitárias das geometrias alternadas mantiveram todas a estrutura hexagonal original, mas algumas as geometrias diretas descreveram variações significativas. Devido a essas diferenças o caminho que descreve a menor simetria da primeira zona de Brillouin será diferente daquele usado para o adsorvente puro. A estrutura hexagonal requer que os dois vetores de rede tenham mesmo comprimento e o ângulo entre eles seja igual a 60 graus, consideramos fora dessa estrutura as geometrias que possuem vetores de rede que diferem por mais de 0.5Åou mais de 1 grau. As geometrias que são consideradas deformadas são: 1-GD4:12, 1-GD6:12, 2-GD6:12, 1-GD8:12, 2-GD8:12, 3-GD8:12 e 1-GD10:12.

Nestes caso um novo caminho na primeira zona de Brillouin deve ser determinado. Para determinar esse novo caminho primeiro foi construída a primeira zona de todos os materiais para observar como as diferenças estruturais afetaram o espaço recíproco. As geometrias 1-GD4:12, 1-GD6:12, 1-GD8:12, 3-GD8:12 e 1-GD10:12 com deformação tipo 1 são representadas pela imagem central da figura3.4. As geometrias 2-GD6:12 e 2-GD8:12 com deformação tipo 2 são representadas pela imagem à direita da figura3.4.

Foram utilizados três caminhos: "GMKG"para geometrias que mantiveram estrutura aproximadamente hexagonal, "GXA1YG"para as geometrias com deformação tipo 1 e "GYHCH1XG"para as geometrias com deformação tipo 2. A figura 3.4 também ilustra em vermelho esse caminhos de alta simetria.

Tabela 3.2: Propriedades estruturais das geometrias encontradas

Características das distâncias de ligação						
Geometria	D_{12} (Å)		D_{23} (Å)		D_{37} (Å)	
	GA	GD	GA	GD	GA	GD
puro	1.367		1.483		1.509	
1-__1:12	—	1.362	—	1.571	—	1.550
1-__2:12	1.335	1.350	1.519	1.522	1.503	1.502
1-__4:12	1.342	1.342	1.520	1.524	1.505	1.500
2-__4:12	1.345	1.341	1.571	1.561	1.549	1.557
3-__4:12	1.402	1.396	1.470	1.503	1.549	1.557
1-__6:12	1.355	1.480	1.497	1.401	1.546	1.567
2-__6:12	1.345	1.343	1.507	1.391	1.541	1.443
1-__8:12	1.348	1.372	1.568	1.555	1.561	1.579
2-__8:12	1.528	2.949	1.577	1.371	1.554	1.598
3-__8:12	1.337	1.373	1.513	1.523	1.549	1.557
1-__10:12	1.529	1.554	1.623	1.557	1.584	1.592
1-__12:12	1.522	1.367	1.613	1.482	1.583	1.508

Características da célula unitária						
puro	$\|a_1\| = 6.831$ Å		$\|a_2\| = 6.831$ Å		$\theta = 60.0$	
Geometria	GA			GD		
	$\|a_1\|$ Å	$\|a_2\|$ Å	θ	$\|a_1\|$ Å	$\|a_2\|$ Å	θ
1-__1:12	—	—	—	6.799	6.818	60.0
1-__2:12	6.791	6.791	59.6	6.718	6.718	60.3
1-__4:12	6.733	6.733	59.0	6.832	6.832	63.6
2-__4:12	6.788	6.679	59.5	6.657	6.507	59.2
3-__4:12	6.622	6.796	59.1	6.914	6.869	60.2
1-__6:12	6.842	6.842	59.8	6.633	6.633	61.3
2-__6:12	6.832	6.618	60.4	8.093	7.137	59.8
1-__8:12	6.821	6.821	60.5	6.701	6.706	64.6
2-__8:12	6.874	6.821	59.7	7.291	6.562	60.1
3-__8:12	6.876	6.876	60.5	6.680	6.680	65.2
1-__10:12	6.762	6.717	60.3	6.890	6.890	55.2
1-__12:12	7.046	7.046	60.0	6.827	6.827	60.0

A primeira coluna indica proporção de adsorbato para adsorvente, a distinção entre geometrias diretas ou alternadas é feita nas outras colunas. Para as distâncias de ligação na tabela superior as informações referente as geometrias alternadas estão na segunda, quarta e sexta coluna enquanto a as geometrias diretas estão na terceira, quinta e sétima coluna. Para as informações da célula unitária na tabela inferior a segunda, terceira e quarta coluna agrupam as informações rastreadas para geometria alternada enquanto a quinta, sexta e sétima coluna agrupam as informações rastreadas para geometria direta.

Fonte: resultados numéricos

3.3.2 Estrutura de bandas eletrônicas

A coleção de todas as estruturas de bandas de todas as geometrias estudadas estão no apêndice A. Nesta seção foram destacadas algumas configurações que ilustram bem o comportamento observado da variação do gap eletrônico do material. Os valores obtidos para o gap de cada geometria estão na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Gap eletrônico de cada geometria

Geometria	Gap (eV)	
	GA	GD
puro	1.046	
1-__1:12	—	0.000
1-__2:12	1.676	1.85
1-__4:12	1.850	2.791*
2-__4:12	2.157	2.219
3-__4:12	0.457	0.659
1-__6:12	1.521	1.885*
2-__6:12	2.914	1.355*
1-__8:12	3.609	2.391*
2-__8:12	3.609	2.597*
3-__8:12	3.807*	2.030*
1-__10:12	4.618*	2.092*
1-__12:12	9.832*	1.045

A segunda coluna estão os valores da geometria alternada enquanto a terceira contém da geometria direta. Os valores sem marcação representam um gap direto enquanto os marcados por * indicam um gap indireto

Fonte: resultados numéricos

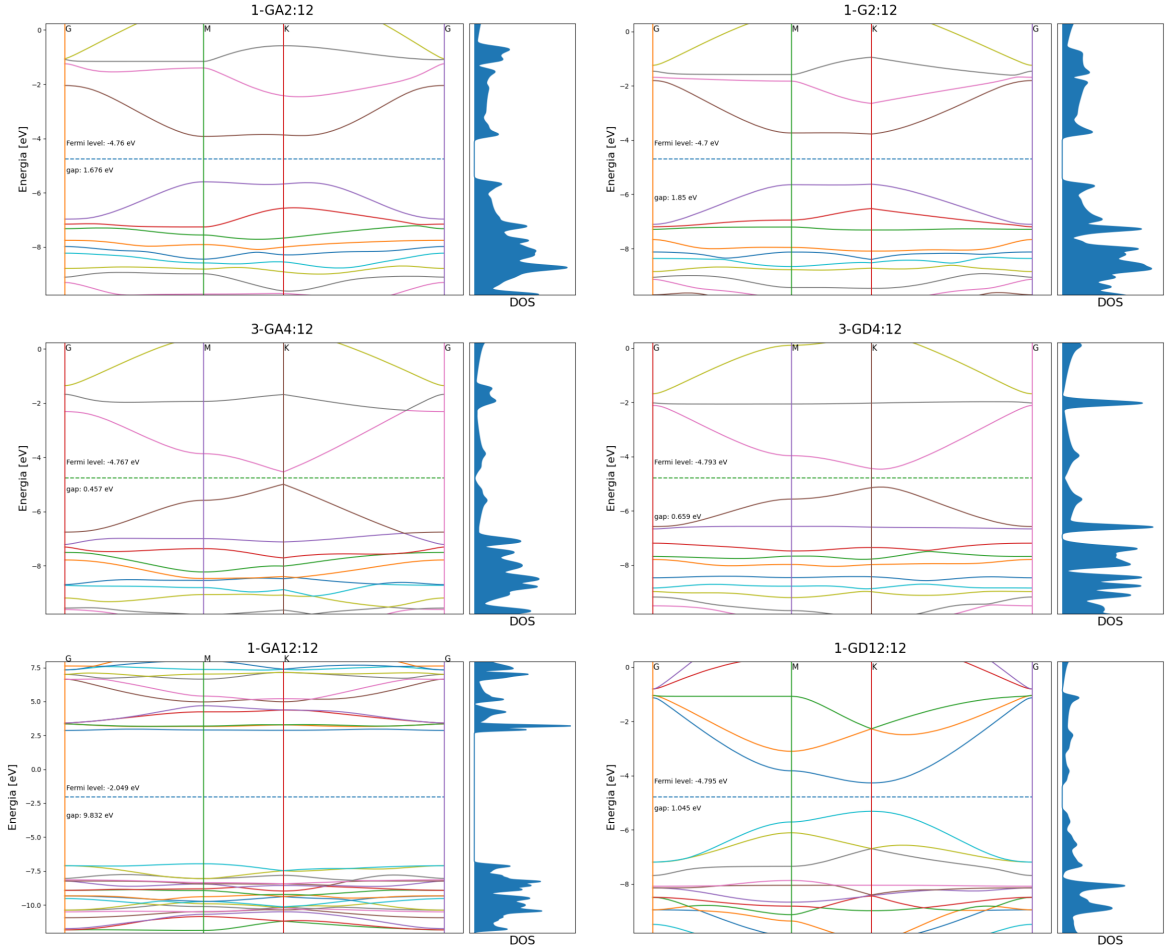


Figura 3.5: Estruturas de bandas de fônons. Essa coleção não mostra todas as dispersões estudadas mas é ilustrativa do comportamento geral apresentado por todas as geometrias.

Fonte: resultados numéricos

3.4 Estrutura de bandas fonônica

O comportamento da dispersão de fônons entre as diferentes estruturas é muito semelhante. As diferentes geometrias da adsorção de hidrogênio adicionam bandas e mudam o perfil de algumas, mas não afeta significativamente sua energia e a quantidade de níveis disponíveis. Apesar disso, há duas observações pertinentes a serem feitas sobre a diferença entre as geometrias diretas e alternadas e o método selecionado.

No artigo que introduz o programa *PHON* e o método dos pequenos deslocamentos (ALFÈ, 2009) lê-se o seguinte: "Como cálculos em matéria condensada comumente utilizam condições de contorno periódicas, a repetição da célula unitária (super-célula) deve ser grande o suficiente para que os elementos da matriz de constantes de força caiam para um valor pequeno nos limites da super-célula. Essa condição é facilmente atingida por metais. No entanto, para materiais iônicos a convergência pode ser lenta".

Em nossos cálculos de dispersão de fônons encontramos para todas as geometrias valores de frequência imaginária extremamente pequenos, da ordem de 10^{-4} para os pontos da rede recíproca em torno de zero. Observamos que ao aumentar o tamanho da super-célula, a quantidade de pontos K com frequências imaginárias diminui. Isso permite concluir que este é apenas um problema numérico do método selecionado.

Entretanto, para as geometrias 1-GD1:12 e 1-GD12:12 o método resultou em bandas completamente abaixo da faixa de frequência iguais a zero. Isso é indicativo de que essa configurações não são estáveis e simulações com dinâmica térmica são necessárias para avaliar o quanto essas configurações são resistentes a energia térmica.

A figura 3.6 é uma coleção menor, com as geometrias 1-GA2:12, 1-GD2:12, 1-GA6:12, 1-GD6:12, 1-GA12:12 e 1-GD12:12. O conjunto de todas as estruturas fonônicas é encontrado no apêndice A. Podemos observar a presença do hidrogênio pelas bandas de energia acima de 0.2 eV. Conforme a concentração de adsorbato aumenta, a quantidade dessas bandas diminui devido aos átomo de hidrogênio impedirem suas próprias vibrações. Essa interpretação também explica o reaparecimento dessas bandas no caso da geometria 1-GD12:12, neste caso o protocolo de otimização geométrica produziu uma adsorção apenas de hidrogênio molecular ao invés de atômico, então essas moléculas estão novamente livres para vibrar.

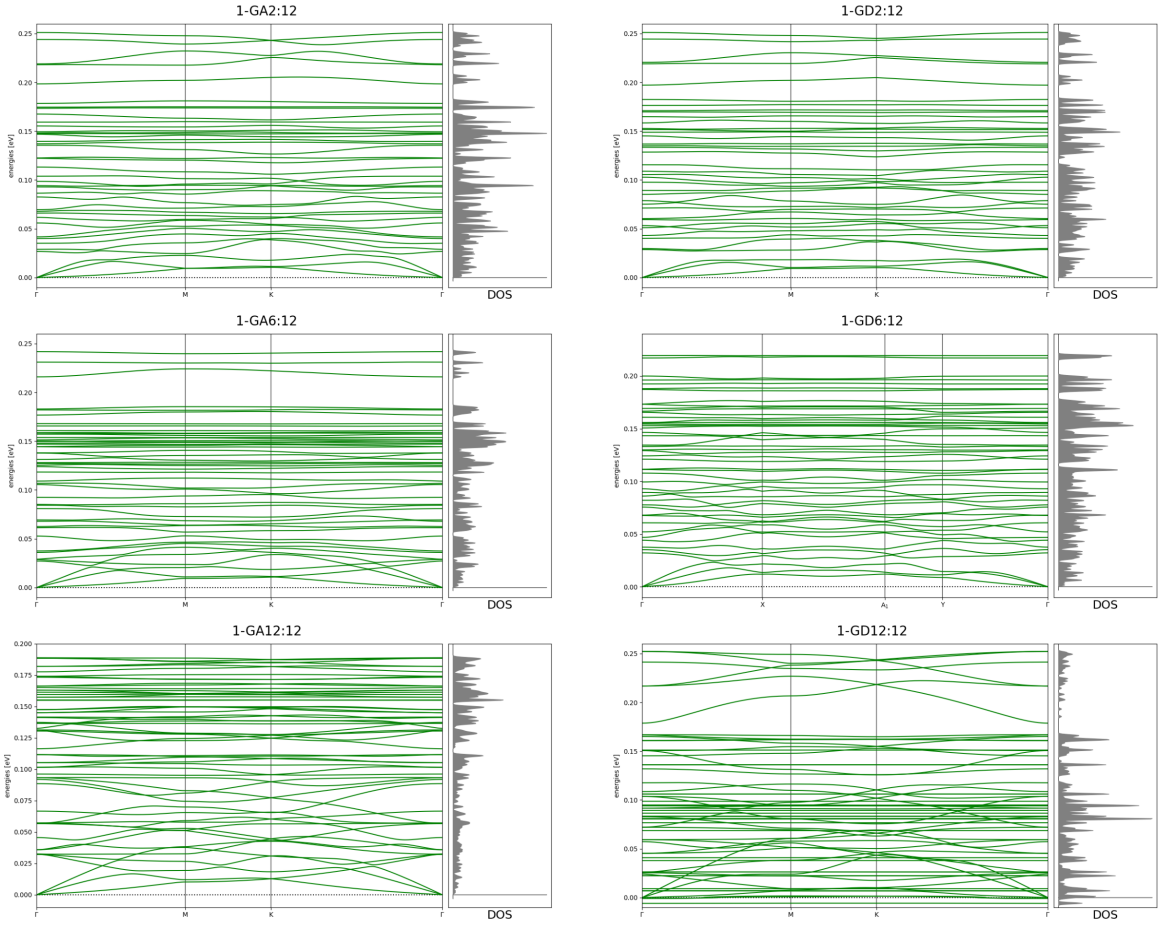


Figura 3.6: Estruturas de bandas de fônons. Essa coleção não mostra todas as dispersões estudadas mas é ilustrativa do comportamento geral apresentado por todas as geometrias.

Fonte: resultados numéricos

4 Conclusão

A caracterização geométrica e eletrônica de todas as configurações foi bem sucedida. É possível perceber que a presença de hidrogênio não afeta boa parte das distâncias de ligações, mas aumenta algumas que estão próximas do sítio em que se encontra o adsorbato. Também foi observado pequenas diminuições nos vetores de rede conforme os carbonos assumiam configurações sp3 e deixavam de ocupar o posições planares. A exceção a esse comportamento são os casos em que houve alguma quebra de ligação e outra estrutura completamente diferente se mantém ou quando há ocupação de todos os sítios de adsorção e a célula precisa aumentar de volume para acomodar todas as repulsões eletrostáticas.

O estudo da adsorção revelou que todas as configurações de adsorção são energeticamente favoráveis. O mapa de adsorção obtido fornece o entendimento de que a formação de ligações C-H é privilegiada no fenômeno. No entanto não foi possível obter convergência adequada do método de gradiente conjugado para as geometrias diretas de concentração maior do que 4:12, esses dois resultados são indício e que podem existir configurações meta-estáveis próximas daquelas obtidas. Para verificar essa hipótese só poderia ser verificada com mais simulações envolvendo dinâmicas térmicas, mas as limitações de tempo para conclusão deste trabalho impediram que uma conclusão mais satisfatória pudesse ser obtida.

O método de pequenos deslocamentos não forneceu resultados conclusivos para todas as geometrias, mas se mostrou suficiente para estudar o comportamento das dispersões de fônons.A respeito deste método, ele é pouco transferível já que os custos computacionais podem se tornar grandes devido a sua problemática com estruturas iônicas. A obtenção de melhores resultados sem a troca de método só seria possível considerando super-células maiores que as utilizadas, que requer maior tempo e recurso computacional. Entretanto a avaliação de fônons deste tipo de material é possível pois essa problemática já foi resolvida (WANG *et al.*, 2010) e implementada em outros códigos (TOGO; TANAKA, 2015). Entretanto sua escolha foi pautada por já estar implementado no ambiente do *framework* ASE, que possibilitou as centenas de simulações executadas ao longo da produção deste trabalho.

Apesar da incerteza introduzida na análise de fônons, foi possível fazer uma caracterização bastante genérica do grafanileno. Suas bandas eletrônicas e fonônicas foram estudadas; observamos que as adsorções com ligações de tipo C-H são favoráveis (energias

de adsorção positiva) e estáveis (estrutura de fônons sem valores negativos); foi construído um protocolo genérico capaz de mapear o comportamento energético de qualquer par adsorvente-adsorbato.

Este trabalho pode ser expandido para avaliar mais configurações de adsorção de hidrogênio em grafenileno em baixa concentração, pois só estudamos uma única possível geometria nesta proporção. Os códigos utilizados foram escritos de forma genérica graças a metodologia orientada a objetos, então o adsorbato e adsorvente podem ser facilmente trocados e novos sistemas avaliados.

Referências Bibliográficas

ALFÈ, D. Phon: A program to calculate phonons using the small displacement method. **Comput. Phys. Commun.**, v. 180, p. 2622–2633, 2009.

ARADI, B.; HOURAHINE, B.; FRAUENHEIM, T. Dftb+, a sparse matrix-based implementation of the dftb method. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, n. 26, p. 5678–5684, 2007. PMID: 17567110. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp070186p>.

ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Physical Chemestry**. [S.l.]: Oxford University Press, 2010. 379 p.

BABICHEVA, R. I.; DAHANAYAKA, M.; LIU, B.; KORZNIKOVA, E. A.; DMITRIEV, S. V.; WU, M. S.; ZHOU, K. Characterization of two carbon allotropes, cyclicgraphene and graphenylene, as semi-permeable materials for membranes. **Materials Science and Engineering: B**, v. 259, p. 114569, 2020. ISSN 0921-5107. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510720300763>.

BRUNETTO, G.; AUTRETO, P. A. S.; MACHADO, L. D.; SANTOS, B. I.; SANTOS, R. P. B. dos; GALVãO, D. S. Nonzero gap two-dimensional carbon allotrope from porous graphene. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 23, p. 12810–12813, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp211300n>.

CLARK, A. **Elements of Abstract Algebra**. [S.l.]: Dover Publications, 1984. 24-25 p.

DU, Q.-S.; TANG, P.-D.; HUANG, H.-L.; DU, F.-L.; HUANG, K.; XIE, N.-Z.; LONG, S.-Y.; LI, Y.-M.; QIU, J.-S.; HUANG, R.-B. A new type of two-dimensional carbon crystal prepared from 1,3,5-trihydroxybenzene. Scientific Reports, jan 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep40796>.

ELSTNER, M.; HOBZA, P.; FRAUENHEIM, T.; SUHAI, S.; KAXIRAS, E. Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs: A density-functional-theory based treatment. **The Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 12, p. 5149–5155, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1329889>.

ELSTNER, M.; POREZAG, D.; JUNGNICKEL, G.; ELSNER, J.; HAUGK, M.; FRAUENHEIM, T.; SUHAI, S.; SEIFERT, G. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 58, p. 7260–7268, Sep 1998. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.7260>.

ENYASHIN, A. N.; IVANOVSKII, A. L. Graphene allotropes. **physica status solidi (b)**, v. 248, n. 8, p. 1879–1883, 2011. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.201046583>.

FAN, Q.; YAN, L.; TRIPP, M. W.; KREJCI, O.; DIMOSTHENOUS, S.; KACHEL, S. R.; CHEN, M.; FOSTER, A. S.; KOERT, U.; LILJEROTH, P.; AL. et. Biphenylene sheet: A nonbenzenoid carbon allotrope. ChemRxiv, Dec 2020. Disponível em: <https://chemrxiv.org/articles/preprint/Biphenylene_Sheet_A_Nonbenzenoid_Carbon_Allotrope/13423997/1>.

FRAUENHEIM, T.; SEIFERT, G.; ELSTNER, M.; NIEHAUS, T.; KöHLER, C.; AMKREUTZ, M.; STERNBERG, M.; HAJNAL, Z.; CARLO, A. D.; SUHAI, S. Atomistic simulations of complex materials: ground-state and excited-state properties. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 3015–3047, mar 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/313>.

GORINGE, C. M.; BOWLER, D. R.; HERNÁNDEZ, E. Tight-binding modelling of materials. **Reports on Progress in Physics**, IOP Publishing, v. 60, n. 12, p. 1447–1512, dec 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/60/12/001>.

HANKEL, M.; SEARLES, D. J. Lithium storage on carbon nitride, graphenylene and inorganic graphenylene. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 18, p. 14205–14215, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CP07356A>.

HESTENES, M. R.; STIEFEL, E. "methods of conjugate gradients for solving linear systems". **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, NIST, v. 49, p. 409–436, Dec 1952.

HOURAHINE, B.; ARADI, B.; BLUM, V.; BONAFé, F.; BUCCHERI, A.; CAMACHO, C.; CEVALLOS, C.; DESHAYE, M. Y.; DUMITRICă, T.; DOMINGUEZ, A.; EHLERT, S.; ELSTNER, M.; HEIDE, T. van der; HERMANN, J.; IRLE, S.; KRANZ, J. J.; KöHLER, C.; KOWALCZYK, T.; KUBAř, T.; LEE, I. S.; LUTSKER, V.; MAURER, R. J.; MIN, S. K.; MITCHELL, I.; NEGRE, C.; NIEHAUS, T. A.; NIKLASSON, A. M. N.; PAGE, A. J.; PECCHIA, A.; PENAZZI, G.; PERSSON, M. P.; ŘEZáč, J.; SáNCHEZ, C. G.; STERNBERG, M.; STöHR, M.; STUCKENBERG, F.; TKATCHENKO, A.; YU, V. W.-z.; FRAUENHEIM, T. Dftb+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 12, p. 124101, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.5143190>.

HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. Vmd: Visual molecular dynamics. **Journal of Molecular Graphics**, v. 14, n. 1, p. 33 – 38, 1996. ISSN 0263-7855. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0263785596000185>.

HUNTER, J. D. Matplotlib: A 2d graphics environment. **Computing in Science & Engineering**, IEEE COMPUTER SOC, v. 9, n. 3, p. 90–95, 2007.

HUSSAIN, T.; HANKEL, M.; SEARLES, D. J. Graphenylene monolayers doped with alkali or alkaline earth metals: Promising materials for clean energy storage. **Phys. Chem. C**, American Chemical Society, v. 121, 2017.

KHARISSOVA, O. V.; KHARISOV, B. I.; GONZALEZ, C. M. O. Carbon–carbon allotropic hybrids and composites: Synthesis, properties, and applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 10, p. 3921–3948, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05857>.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013. 29-36 p.

KOCH, A. T.; KHOSHAMAN, A. H.; FAN, H. D. E.; SAWATZKY, G. A.; NOJEH, A. Graphenylene nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 19, 2015.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.

KOSKINEN, P.; MAKINEN, V. Density-functional tight-binding for beginners. **Computational materials science**, v. 47, p. 237, 2009.

KRESSE, G.; FURTHMüLLER, J.; HAFNER, J. Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite. **Europhysics Letters (EPL)**, IOP Publishing, v. 32, n. 9, p. 729–734, dec 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1209/0295-5075/32/9/005>.

LARSEN, A. H.; MORTENSEN, J. J.; BLOMQVIST, J.; CASTELLI, I. E.; CHRISTENSEN, R.; DUłAK, M.; FRIIS, J.; GROVES, M. N.; HAMMER, B.; HARGUS, C.; HERMES, E. D.; JENNINGS, P. C.; JENSEN, P. B.; KERMODE, J.; KITCHIN, J. R.; KOLSBJERG, E. L.; KUBAL, J.; KAASBJERG, K.; LYSGAARD, S.; MARONSSON, J. B.; MAXSON, T.; OLSEN, T.; PASTEWKA, L.; PETERSON, A.; ROSTGAARD, C.; SCHIøTZ, J.; SCHüTT, O.; STRANGE, M.; THYGESEN, K. S.; VEGGE, T.; VILHELMSEN, L.; WALTER, M.; ZENG, Z.; JACOBSEN, K. W. The atomic simulation environment—a python library for working with atoms. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, n. 27, p. 273002, 2017. Disponível em: <http://stacks.iop.org/0953-8984/29/i=27/a=273002>.

LIU, W.; MIAO, M.-s.; LIU, J.-y. Band gap engineering of graphenylene by hydrogenation and halogenation: a density functional theory study. **RSC Adv.**, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 70766–70771, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA11208G>.

OLIVEIRA, A. F.; SEIFERT, G.; HEINE, T.; DUARTE, H. A. A. Density-functional based tight-binding: an approximate DFT method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, scielo, v. 20, p. 1193 – 1205, 00 2009. ISSN 0103-5053. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532009000700002&nrm=iso>.

PACK, J. D.; MONKHORST, H. J. "special points for brillouin-zone integrations-–a reply. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 16, p. 1748–1749, Aug 1977. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.16.1748>.

POKKUNURI, B. P. Object oriented programming. **ACM SIGPLAN Notices**, Nov 1989.

SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. **Computational Materials Science**, v. 49, n. 2, p. 299–312, 2010. ISSN 0927-0256. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025610002697>.

SIMON, S. H. **The Oxford Solid State Basics**. [S.l.]: Oxford University Press, 2013. 89 p.

SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. Simplified lcao method for the periodic potential problem. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 94, p. 1498–1524, Jun 1954. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.94.1498>.

SONG, Q.; WANG, B.; DENG, K.; FENG, X.; WAGNER, M.; GALE, J. D.; MüLLEN, K.; ZHI, L. Graphenylene, a unique two-dimensional carbon network with nondelocalized cyclohexatriene units. **J. Mater. Chem. C**, The Royal Society of Chemistry, v. 1, p. 38–41, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C2TC00006G>.

SPLUGES, V.; AUTRETO, P. A. d. S.; GALVAO, D. S. Hydrogenation dynamics of biphenylene carbon (graphenylene) membranes. **MRS Advances**, v. 2, p. 1571–1576, 2017.

TOGO, A.; TANAKA, I. First principles phonon calculations in materials science. **Scr. Mater.**, v. 108, p. 1–5, Nov 2015.

VILLEGAS-LELOVSKY, L.; PAUPITZ, R. Graphenylene-based nanoribbons for novel molecular electronic devices. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 22, p. 28365–28375, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/D0CP04188B>.

WANG, Y.; WANG, J. J.; WANG, W. Y.; MEI, Z. G.; SHANG, S. L.; CHEN, L. Q.; LIU, Z. K. A mixed-space approach to first-principles calculations of phonon frequencies for polar materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 22, n. 20, p. 202201, apr 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/20/202201>.

ZHANG, J.; BRIGGS, E.; RAMIREZ-CUESTA, A. J. Large-scale phonon calculations using the real-space multigrid method. **Journal of Chemical Theory and Computation**, American Chemical Society, v. 15, n. 12, dec 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00802>.

ZHU, L.; JIN, Y.; XUE, Q.; LI, X.; ZHENG, H.; WU, T.; LING, C. Theoretical study of a tunable and strain-controlled nanoporous graphenylene membrane for multifunctional gas separation. **J. Mater. Chem. A**, The Royal Society of Chemistry, v. 4, p. 15015–15021, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C6TA04456E>.

Apêndice A

Figuras de dispersão

Nesta seção estão concentradas todas a coleções de dispersão obtidas. As figuras estão organizadas aos pares de estrutura de elétrons e fônons, em ordem crescente de densidade de adsorbato.

Todas as dispersões de bandas eletrônicas foram calculadas utilizando o ASE em conjunto com o DFTB+. O parâmetro de força utilizado foi 1E-6 por no máximo 1000 passos e empacotamento pelo método Mohnkhost-Pack com densidade de pontos (100,100,1). Todas as dispersões de bandas de fônons foram calculadas utilizando o ASE em conjunto com o PHON e DFTB+. Foram construídas super-células por repetição da célula unitária de tamanho 8x8x1 seguindo empacotamento pelo métodod de Mohnkkhost-pack com densidade de pontos (4,4,1) e distância de pertubação de 0.5Å.

Os caminho na primeira zona de Brillouin não foi o mesmo para todas as células unitárias. As geometrias 1-GD4:12, 1-GD6:12, 1-GD8:12, 3-GD8:12 e 1-GD10:12 com deformação tipo 1são representadas pela imagem central da figura3.4. As geometrias 2-GD6:12 e 2-GD8:12com deformação tipo 2 são representadas pela imagem à direita da figura A.1.

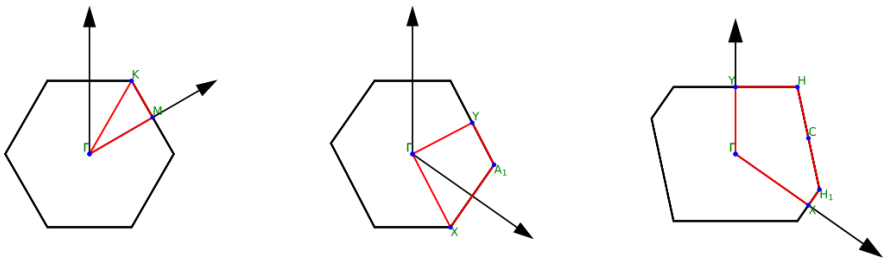
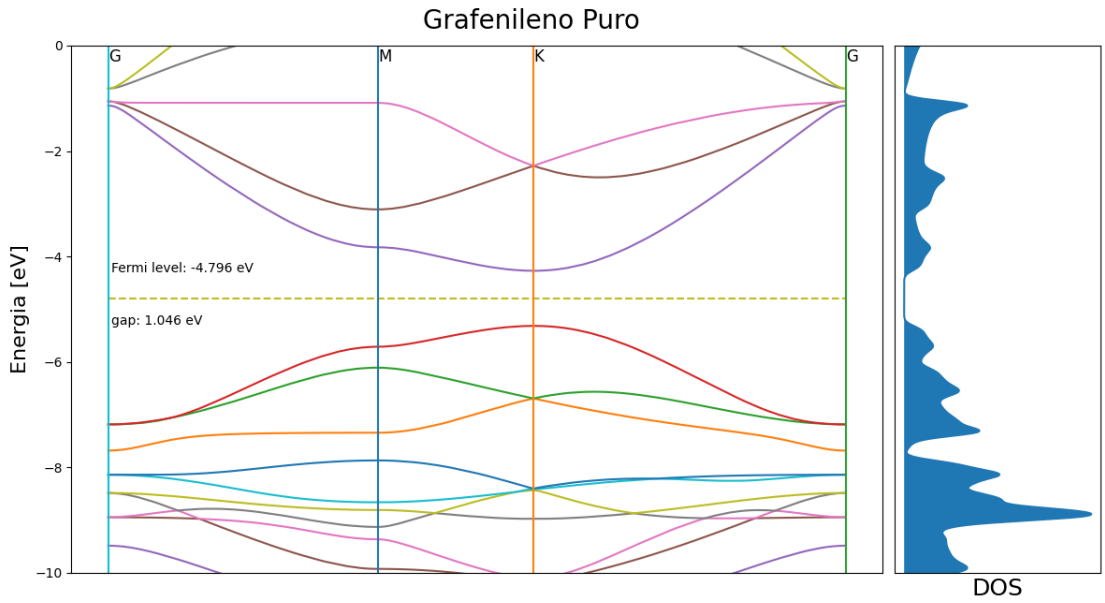
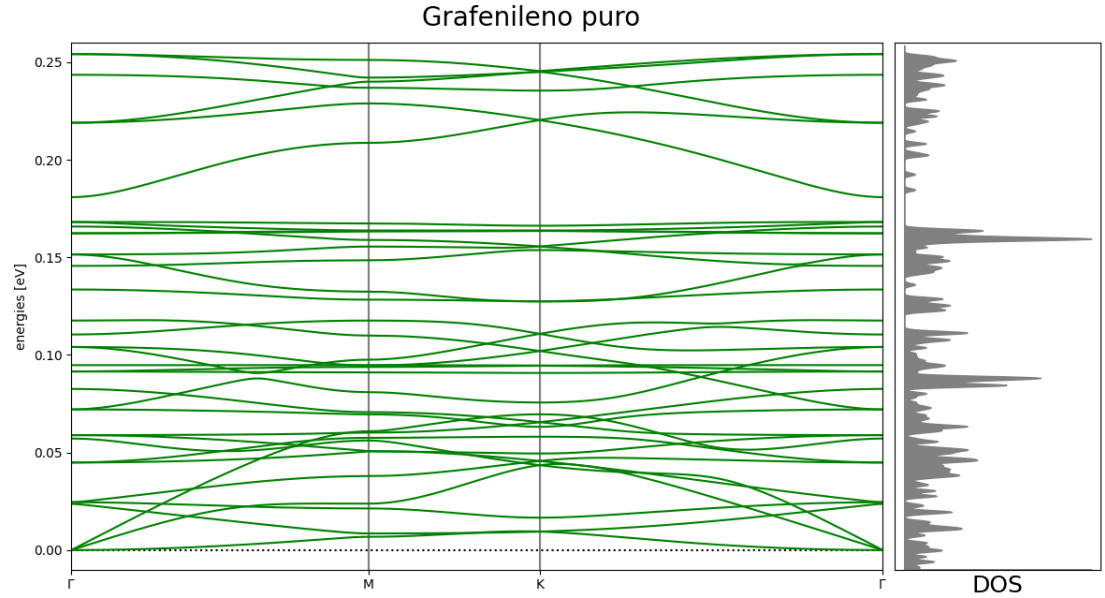


Figura A.1: Repetição da ilustração dos caminhos de simetria utilizados na determinação das estruturas de bandas. Em preto observa-se os vetores da rede recíproca e o contorno da primeira zona de Brillouin, em vermelho o caminho de alta simetria para cada geometria.

Fonte: (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010)

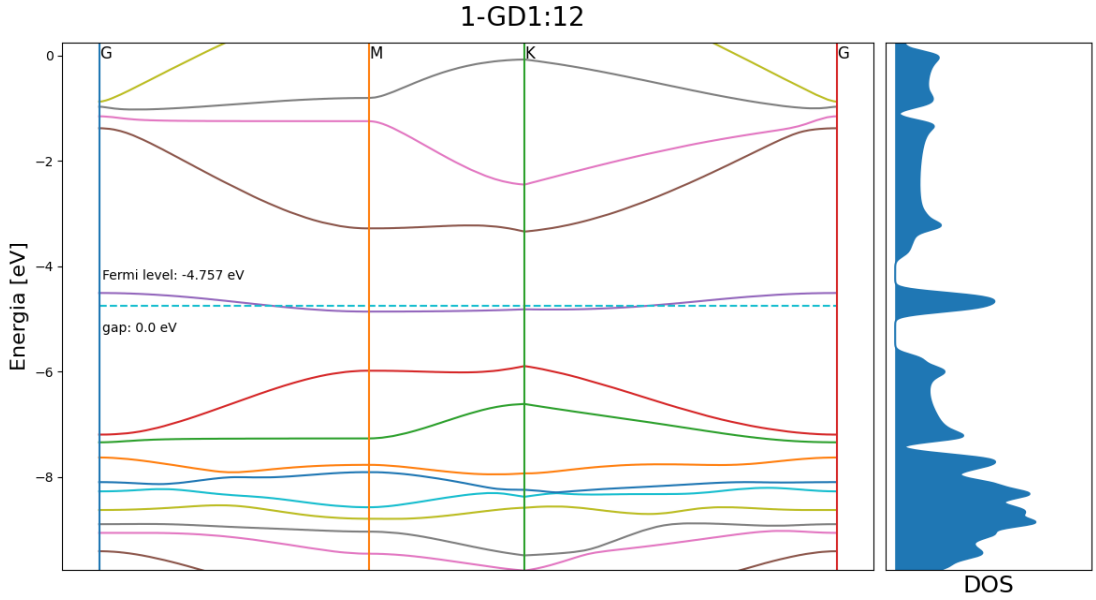


(a) Resultado do cálculo da estrutura de bandas eletrônica do grafenileno puro.

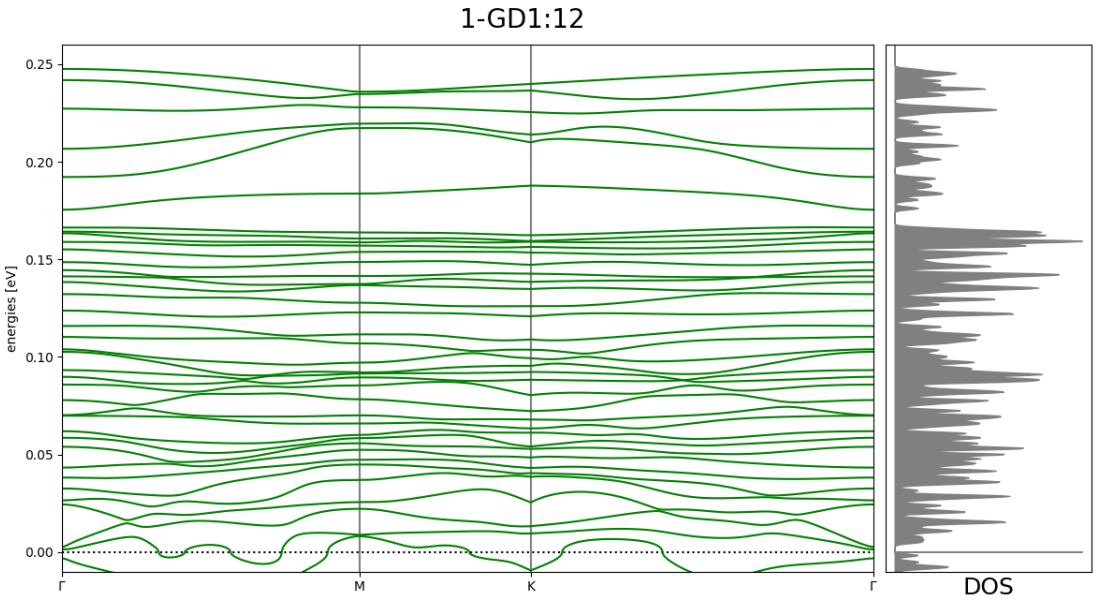


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons do grafenileno puro.

Figura A.2: Gráficos de dispersão para o grafenileno puro.
Fonte: autoria própria

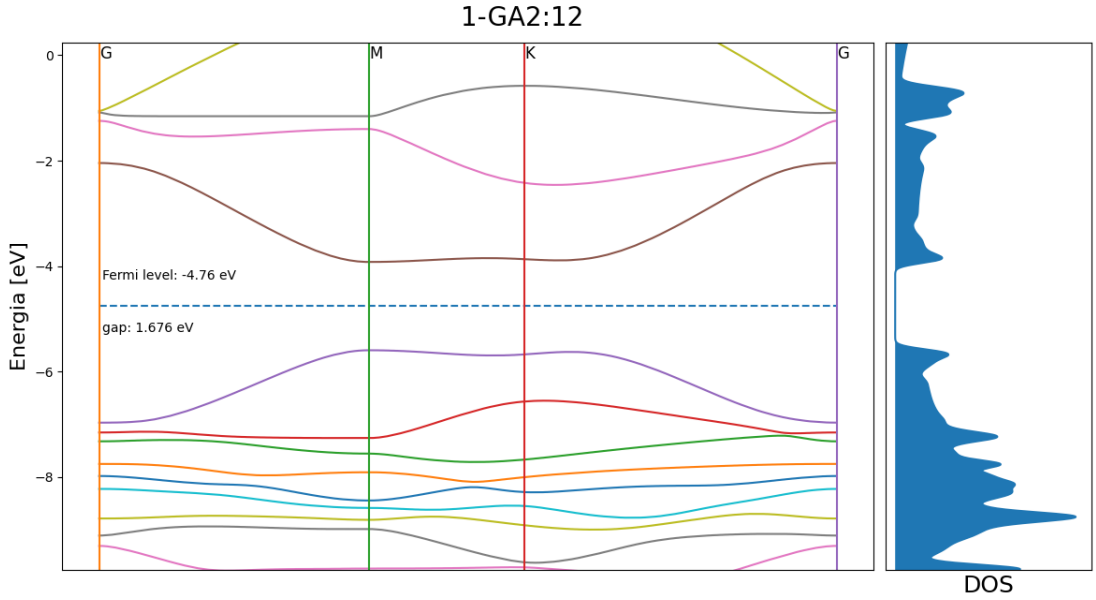


(a) Resultado do cálculo da estrutura de bandas eletrônica da geometria 1-GA1:12.

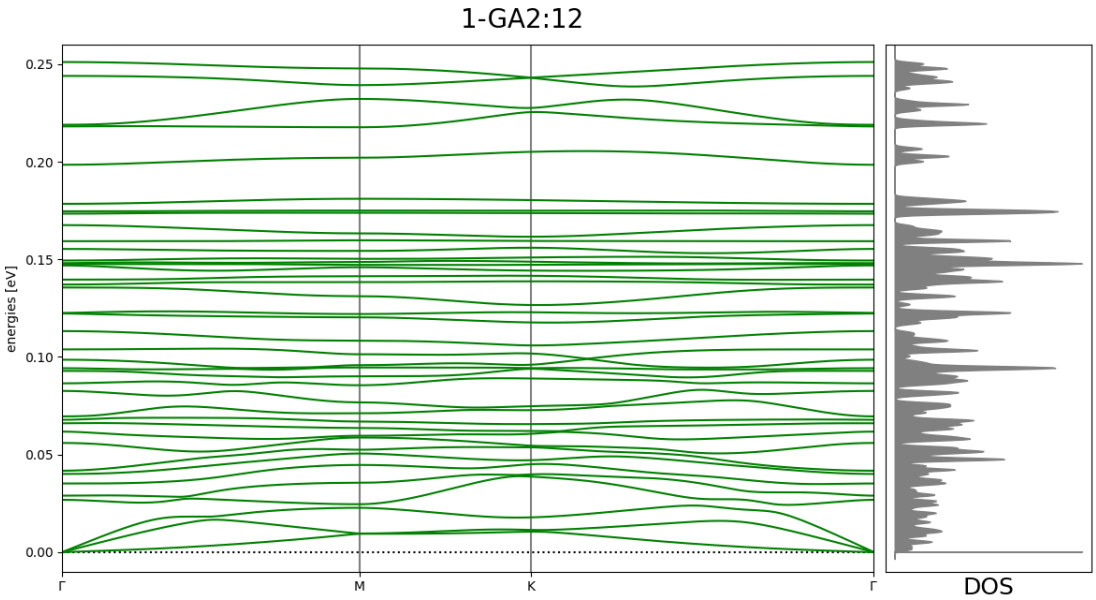


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 1-GD1:12.

Figura A.3: Gráficos de dispersão para a geometria 1-GD1:12.
Fonte: autoria própria

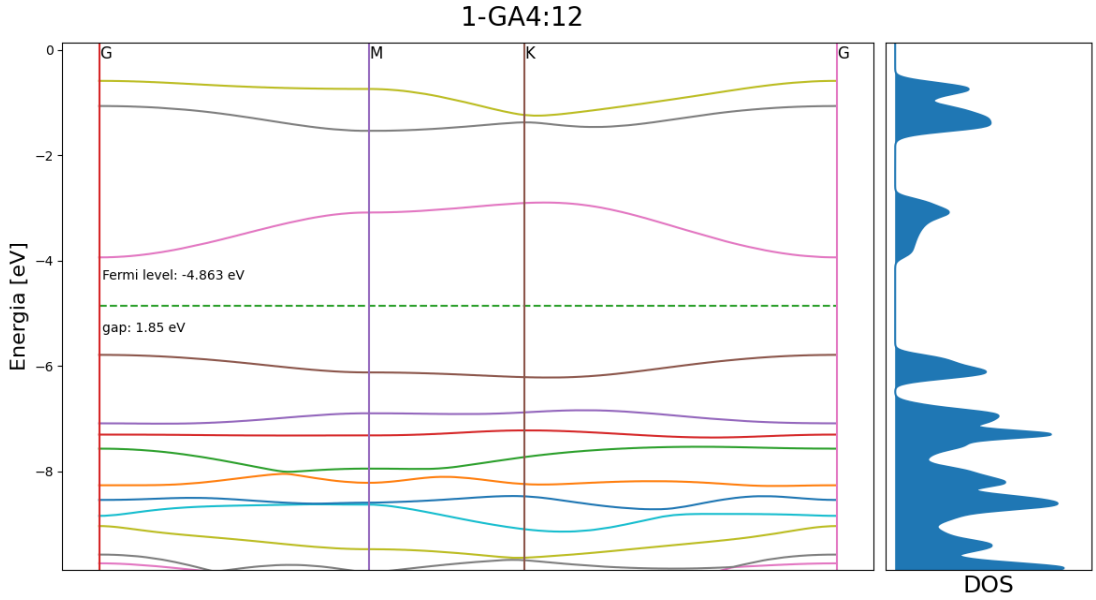


(a) Resultado do cálculo da estrutura de bandas eletrônica da geometria 1-GA2:12.

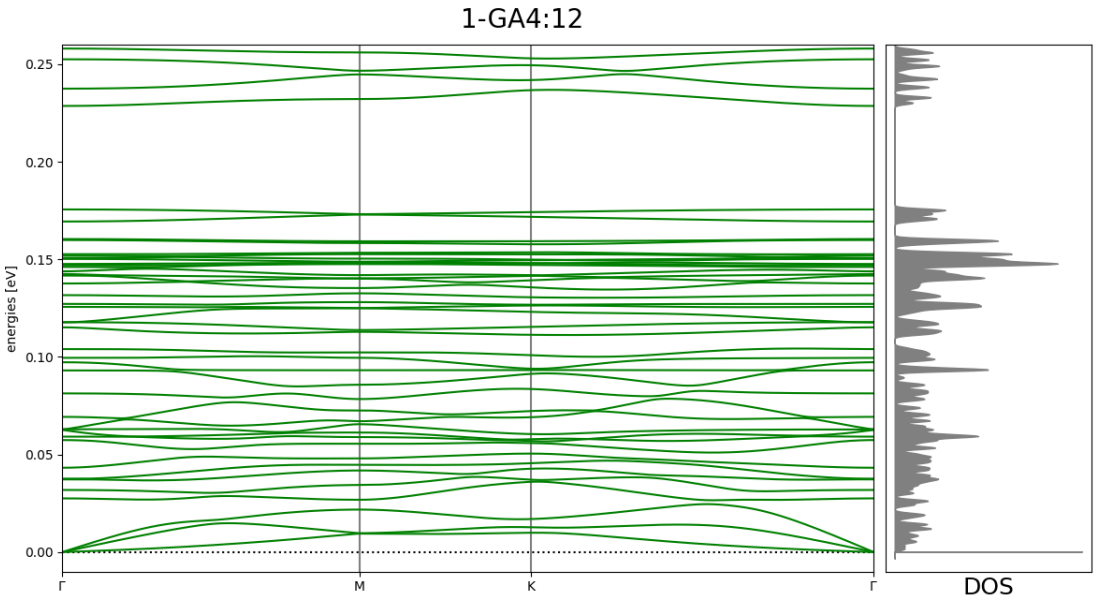


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 1-GA2:12.

Figura A.4: Gráficos de dispersão para a geometria 1-GA2:12.
Fonte: autoria própria

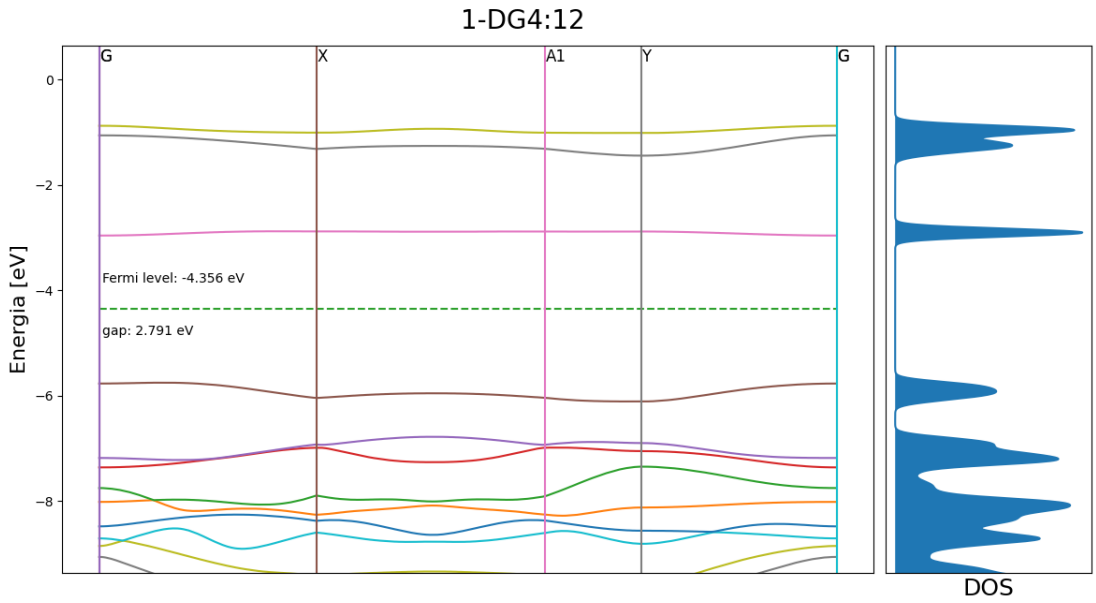


(a) Resultado do cálculo da estrutura de bandas eletrônica da geometria 1-GA4:12.

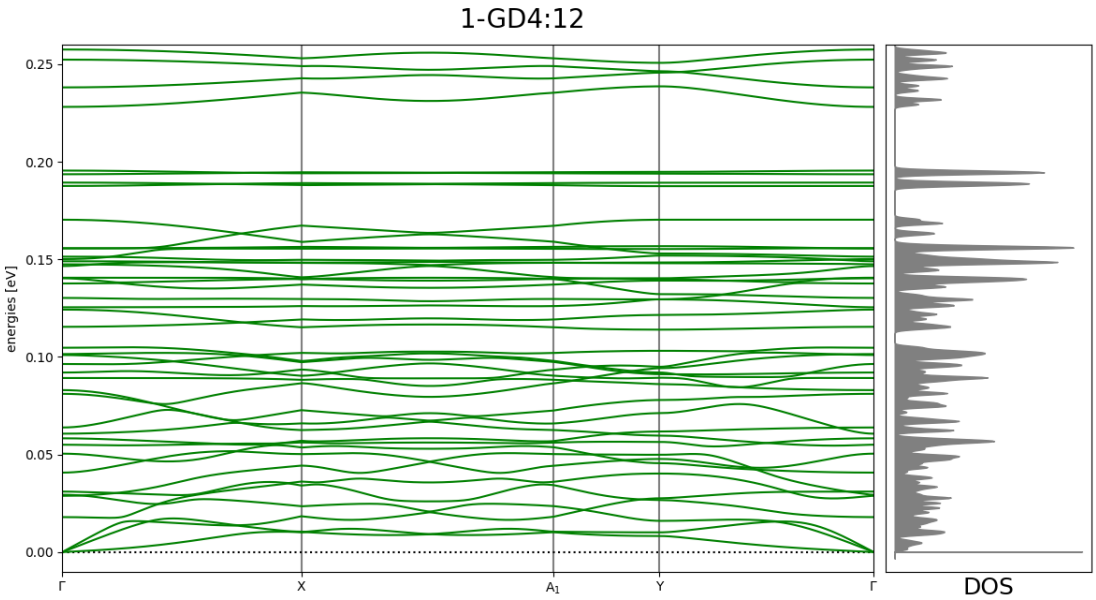


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 1-GA4:12.

Figura A.5: Gráficos de dispersão para a geometria 1-GA4:12.
Fonte: autoria própria

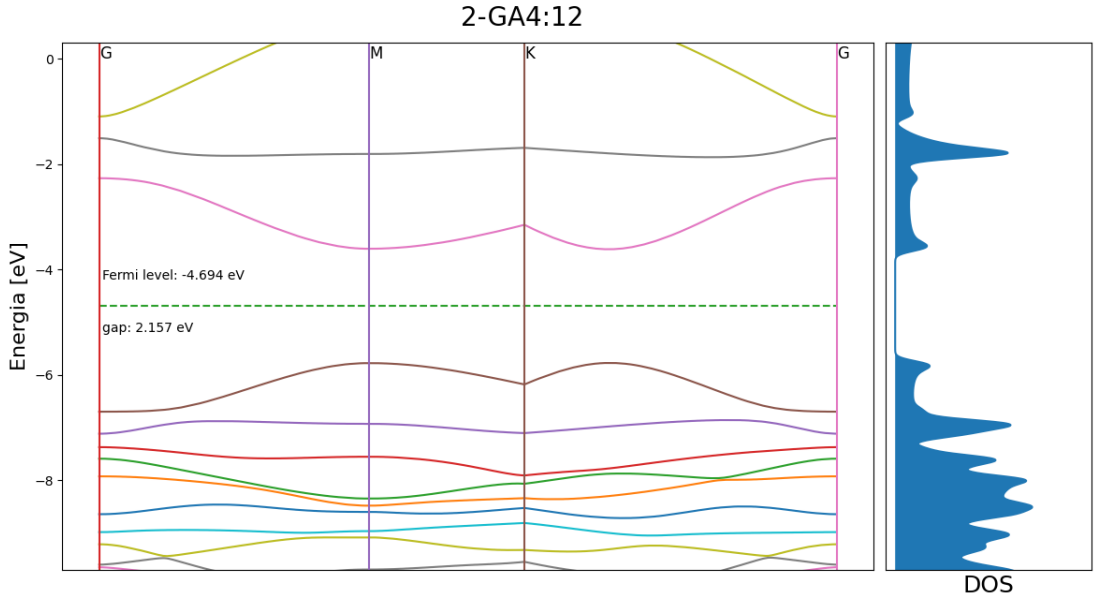


(a) Resultado do cálculo da estrutura de bandas eletrônica da geometria 1-GD4:12.

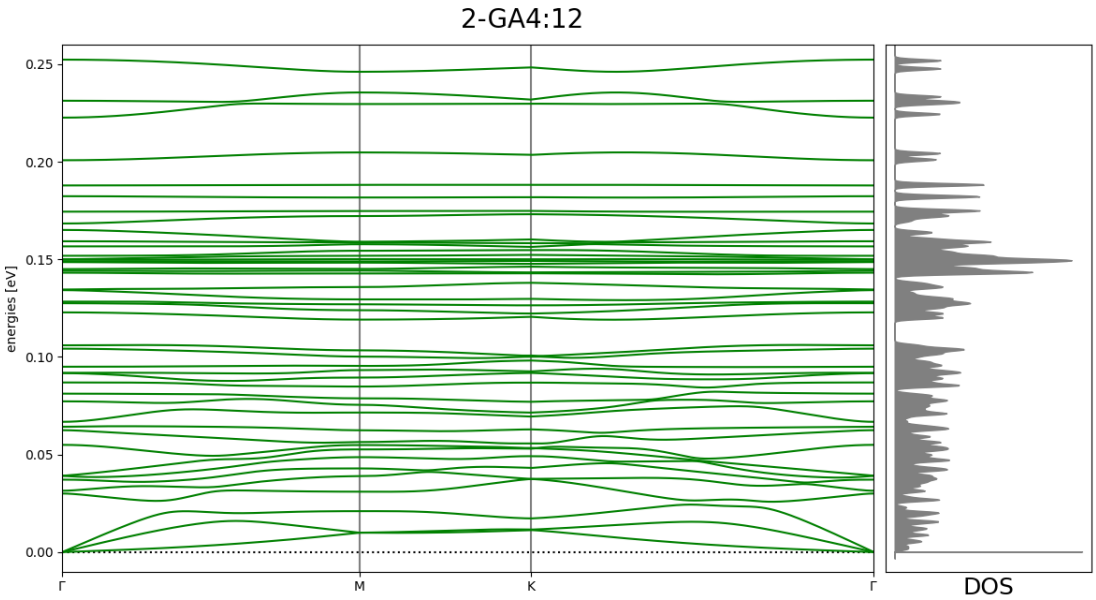


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 1-GD4:12.

Figura A.6: Gráficos de dispersão para a geometria 1-GD4:12.
Fonte: autoria própria

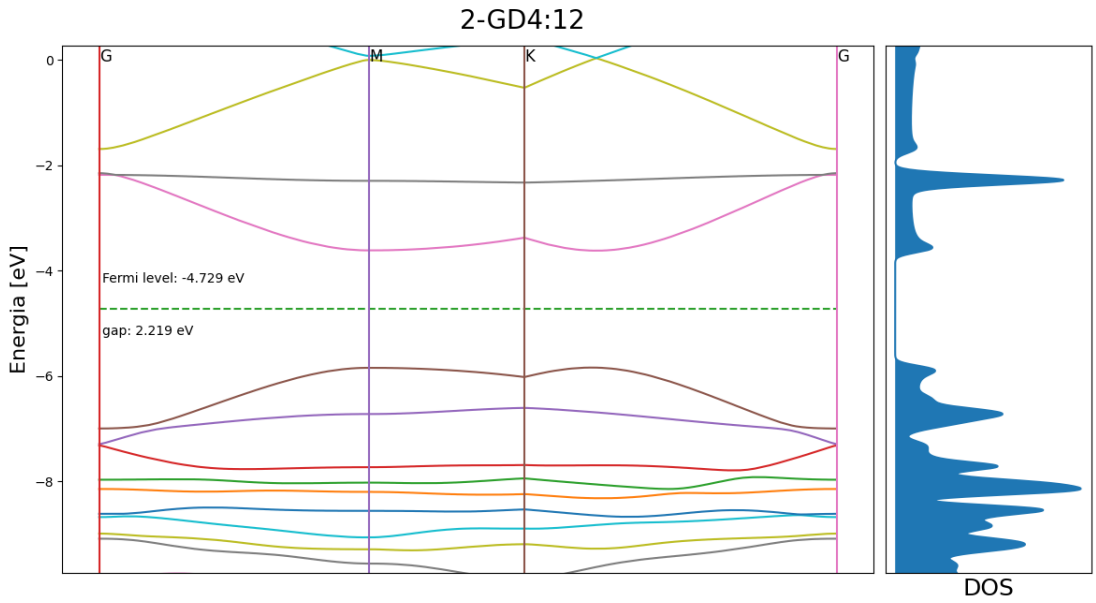


(a) Resultado do cálculo da estrutura de bandas eletrônica da geometria 2-GA4:12.

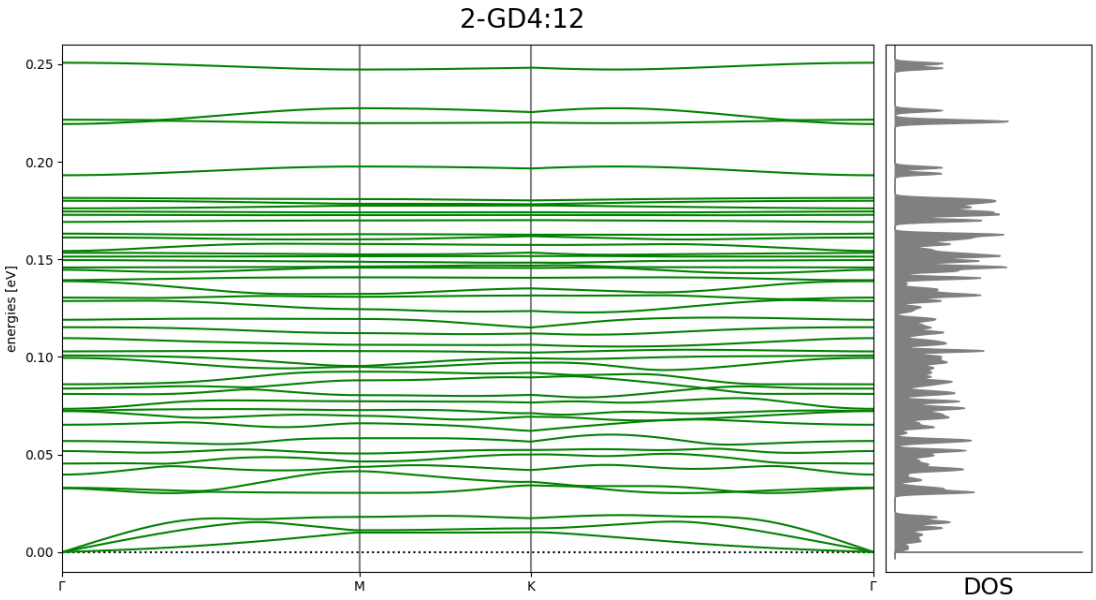


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 2-GA4:12.

Figura A.7: Gráficos de dispersão para a geometria 2-GA4:12.
Fonte: autoria própria

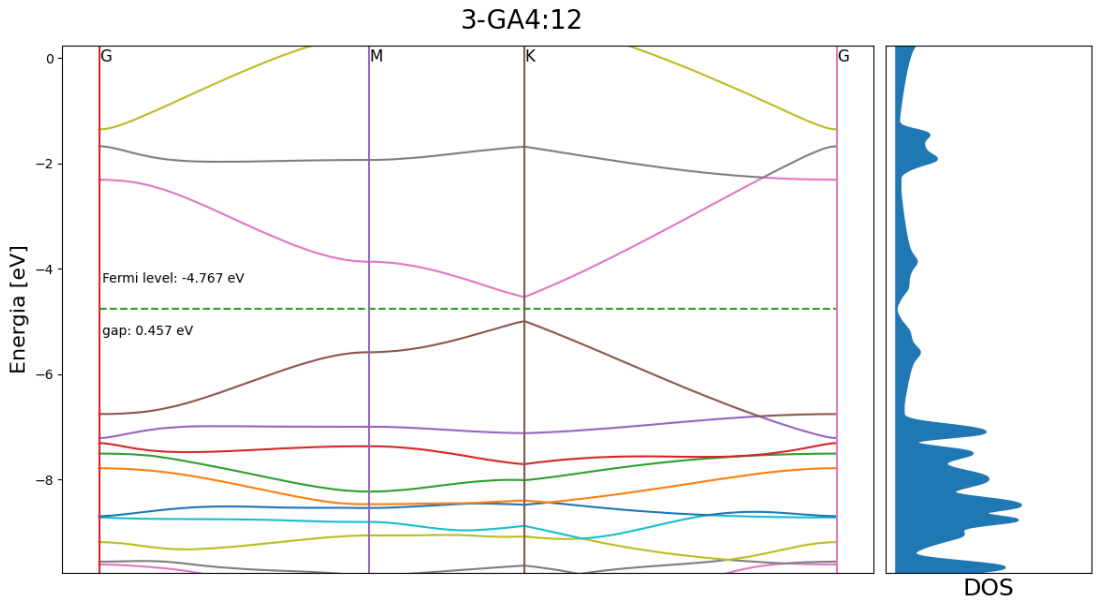


(a) Resultado do cálculo da estrutura de bandas eletrônica da geometria 2-GD4:12.

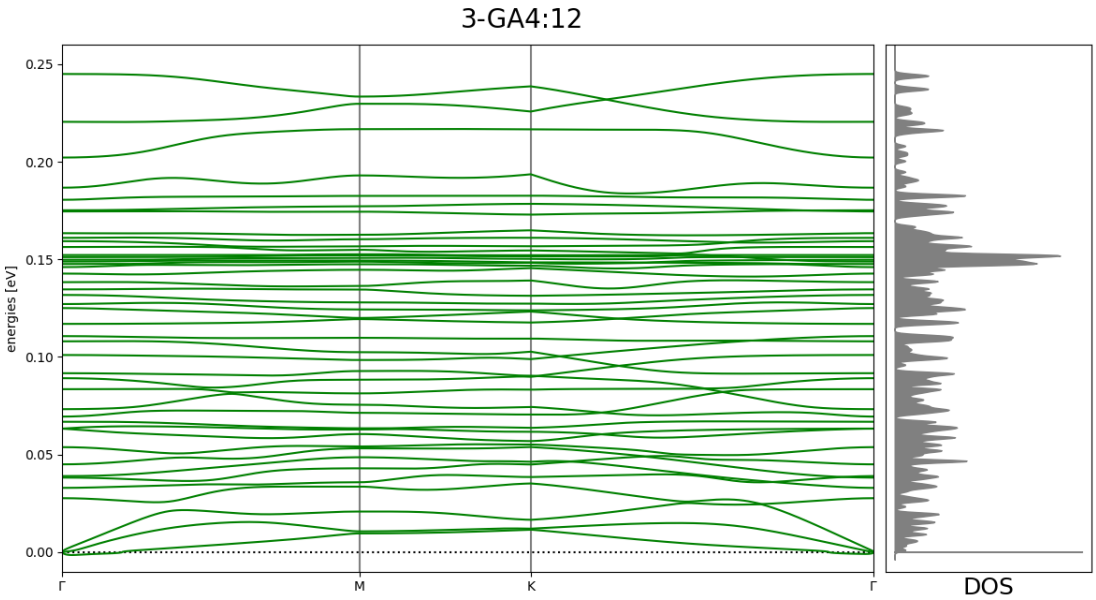


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 2-GD4:12.

Figura A.8: Gráficos de dispersão para a geometria 2-GD4:12.
Fonte: autoria própria

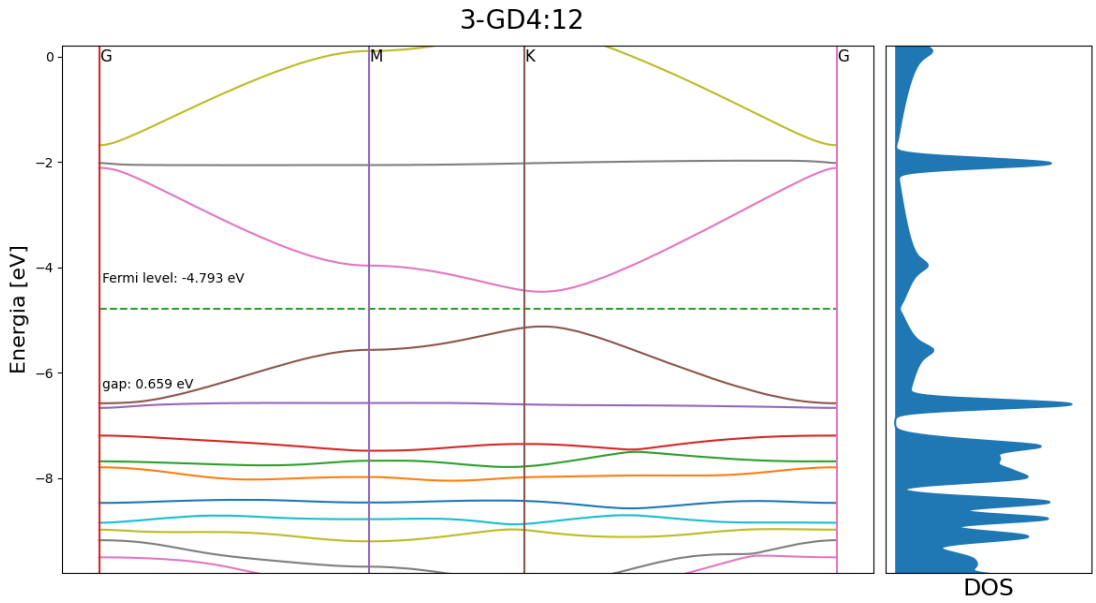


(a) Resultado do cálculo da estrutura de bandas eletrônica da geometria 3-GA4:12.

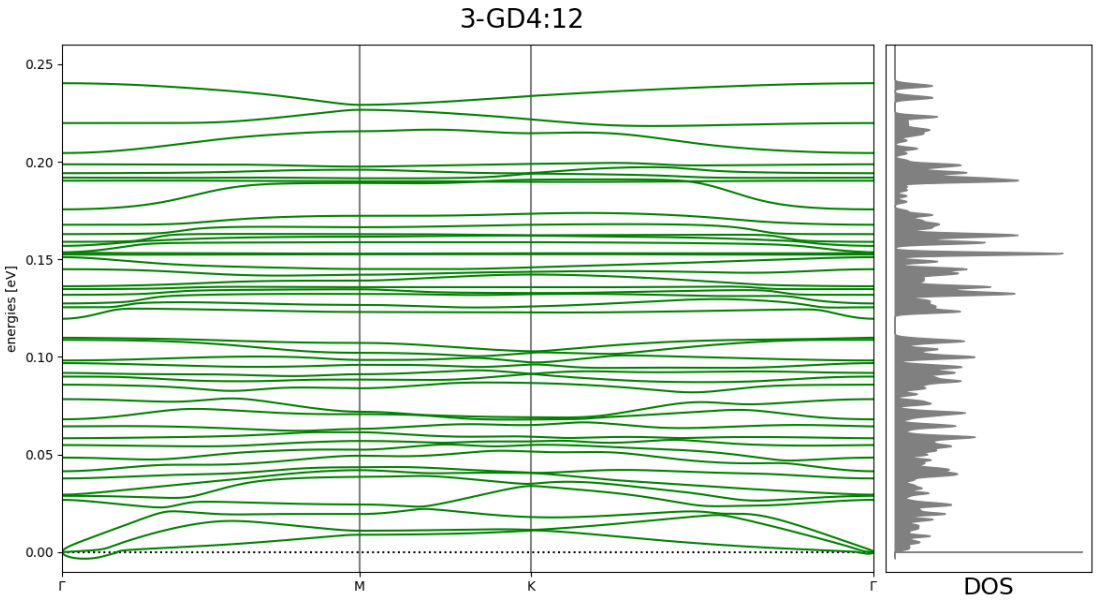


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 3-GA4:12.

Figura A.9: Gráficos de dispersão para a geometria 3-GA4:12.
Fonte: autoria própria

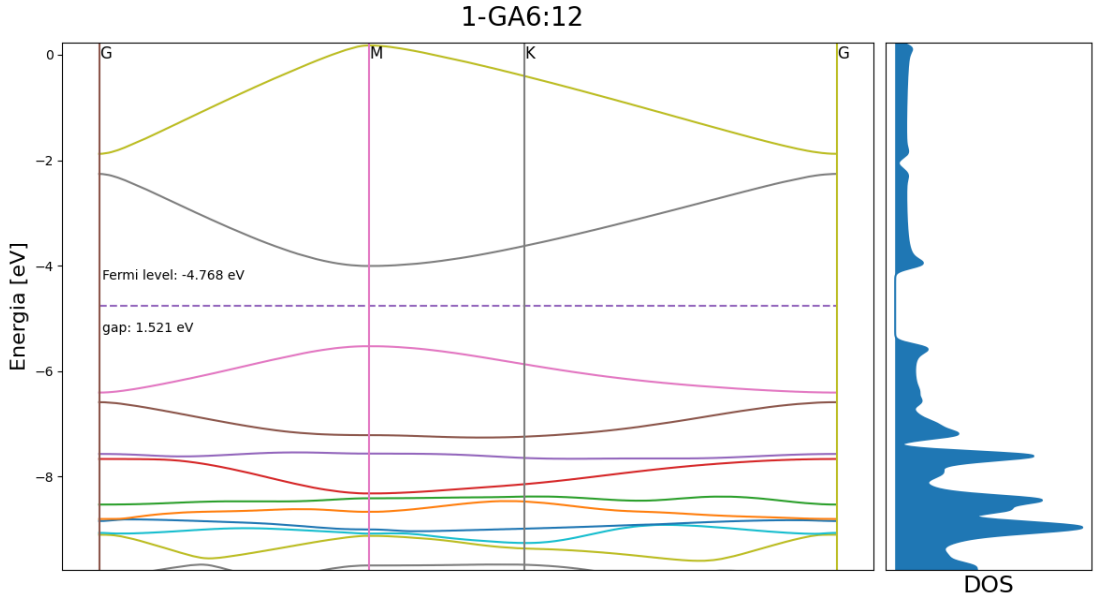


(a) Resultado do cálculo da estrutura de bandas eletrônica da geometria 3-GD4:12.

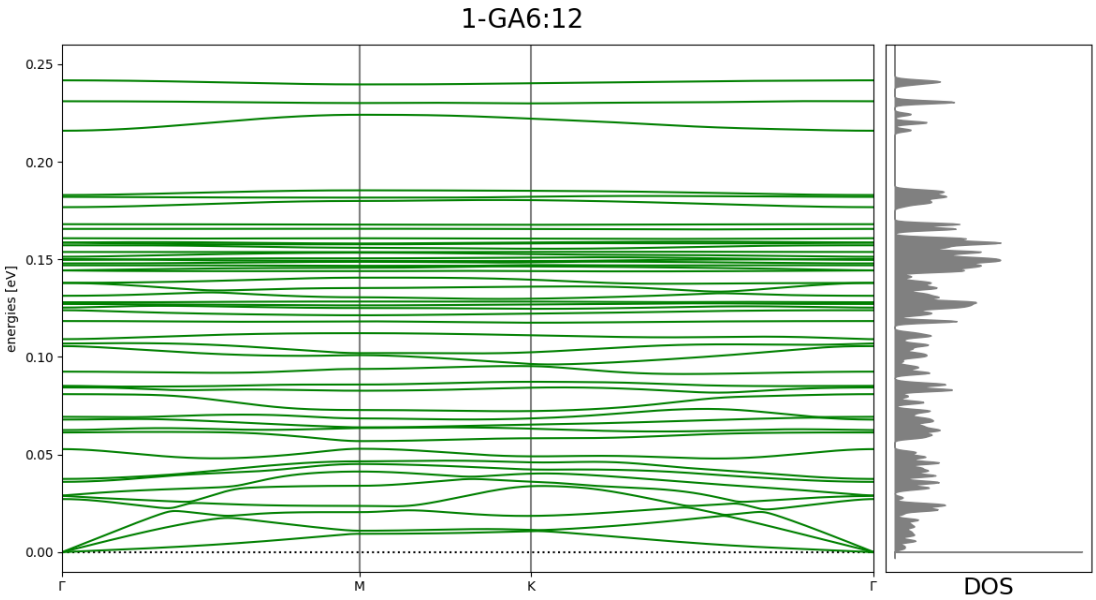


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 3-GD4:12.

Figura A.10: Gráficos de dispersão para a geometria 3-GD4:12.
Fonte: autoria própria

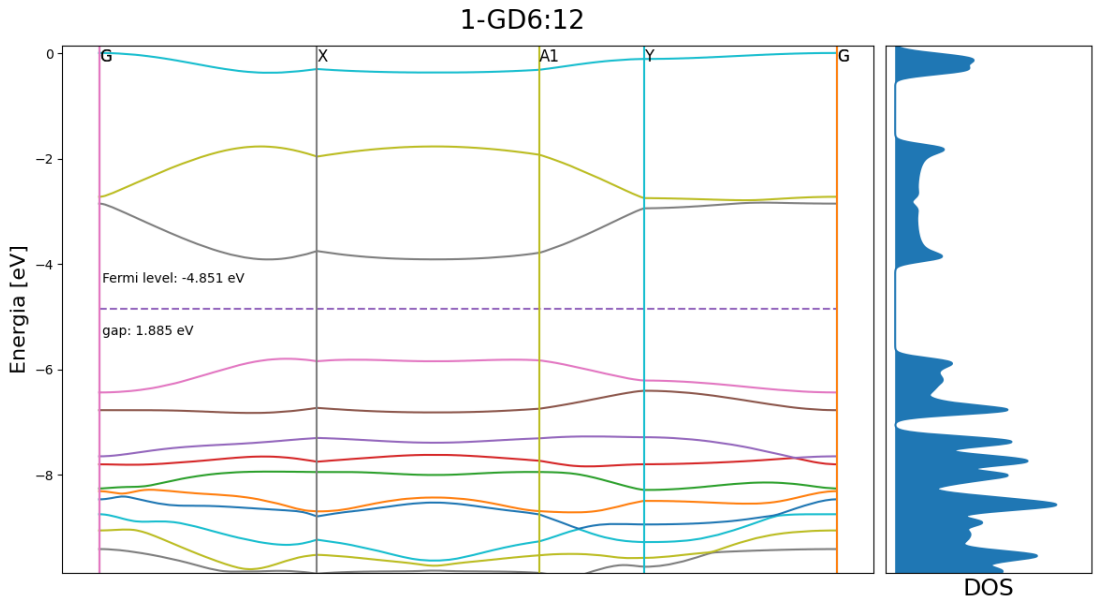


(a) Resultado do cálculo da estrutura de bandas eletrônica da geometria 1-GA6:12.

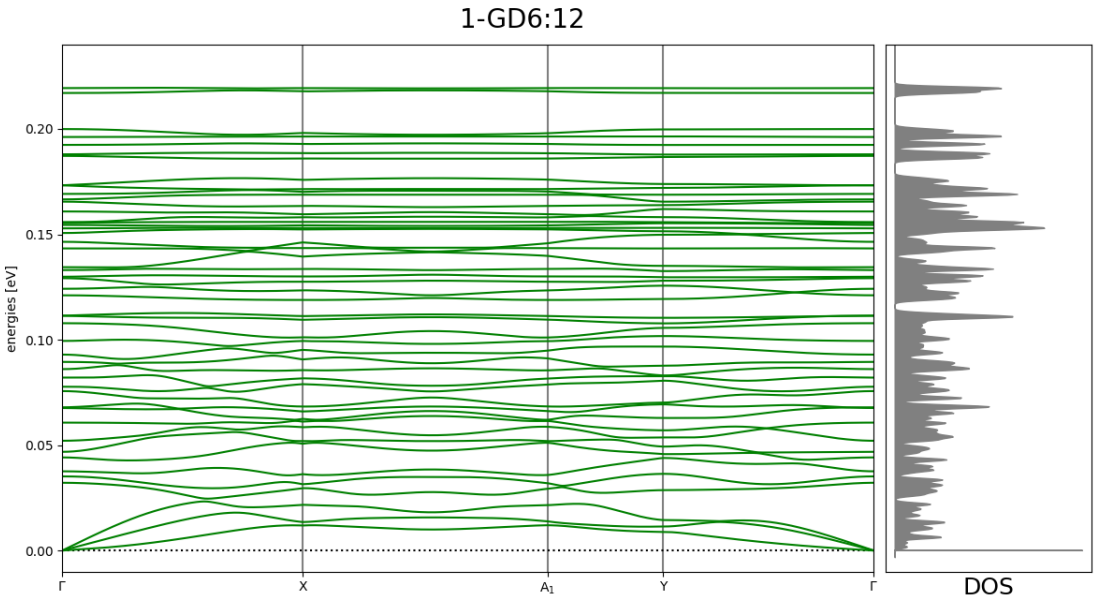


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 1-GA6:12.

Figura A.11: Gráficos de dispersão para a geometria 1-GA6:12.
Fonte: autoria própria

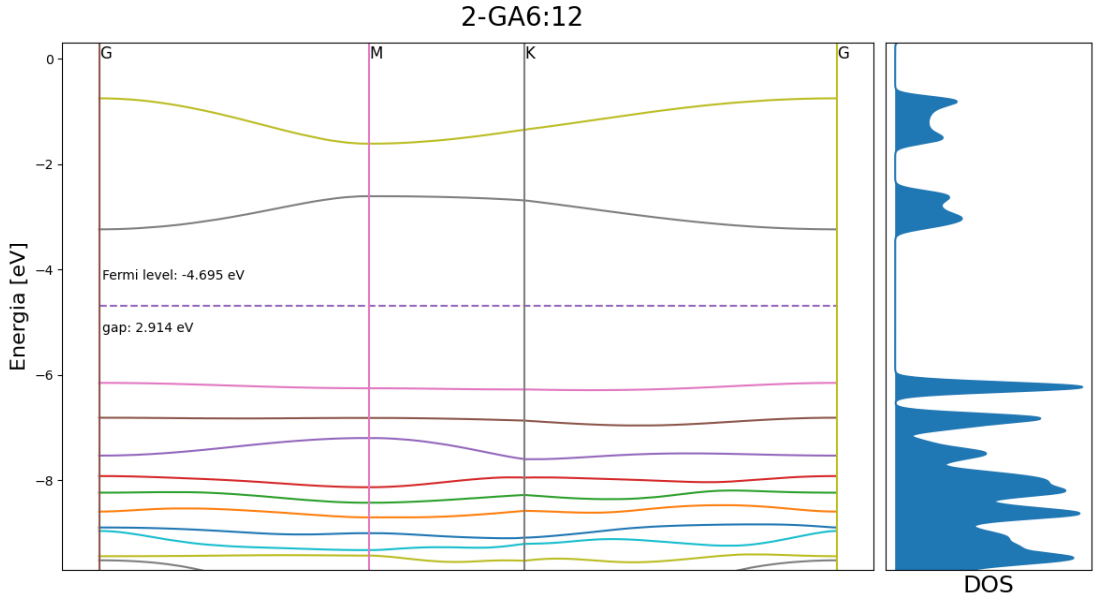


(a) Resultado do cálculo da 6estrutura de bandas eletrônica da geometria 1-GD6:12.

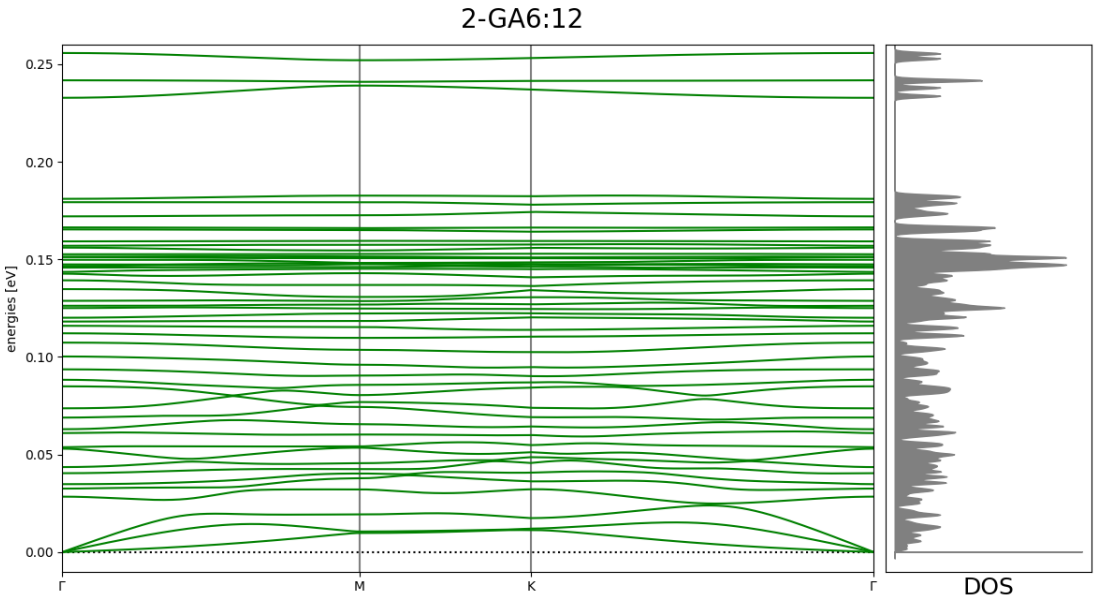


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 1-GD6:12.

Figura A.12: Gráficos de dispersão para a geometria 1-GD6:12.
Fonte: autoria própria

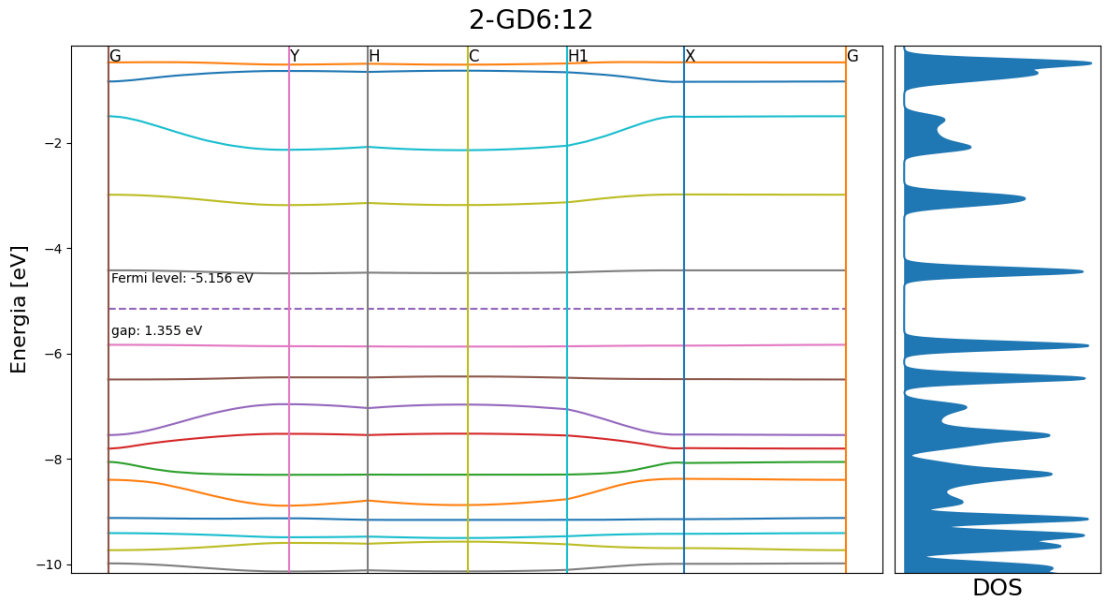


(a) Resultado do cálculo da estrutura de bandas eletrônica da geometria 2-GA6:12.

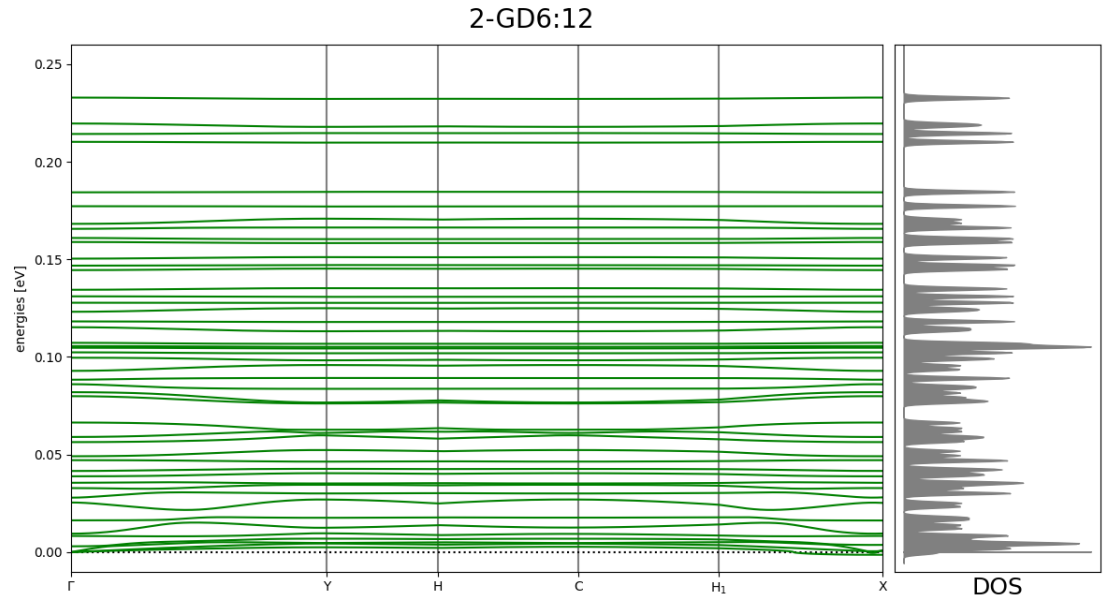


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 2-GA6:12.

Figura A.13: Gráficos de dispersão para a geometria 2-GA6:12.
Fonte: autoria própria

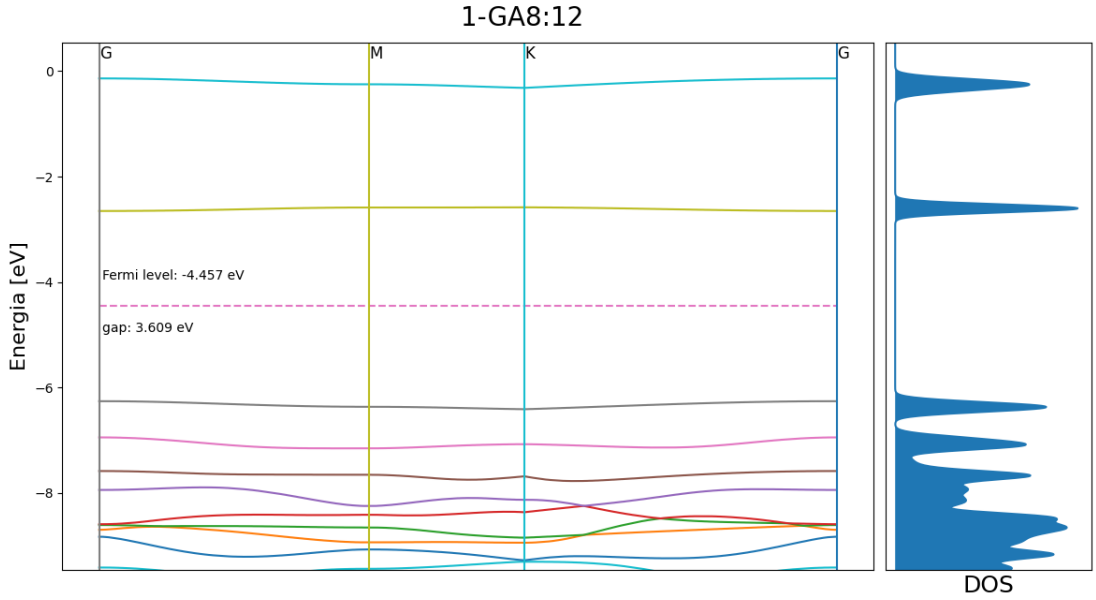


(a) Resultado do cálculo da 6estrutura de bandas eletrônica da geometria 2-GD6:12.

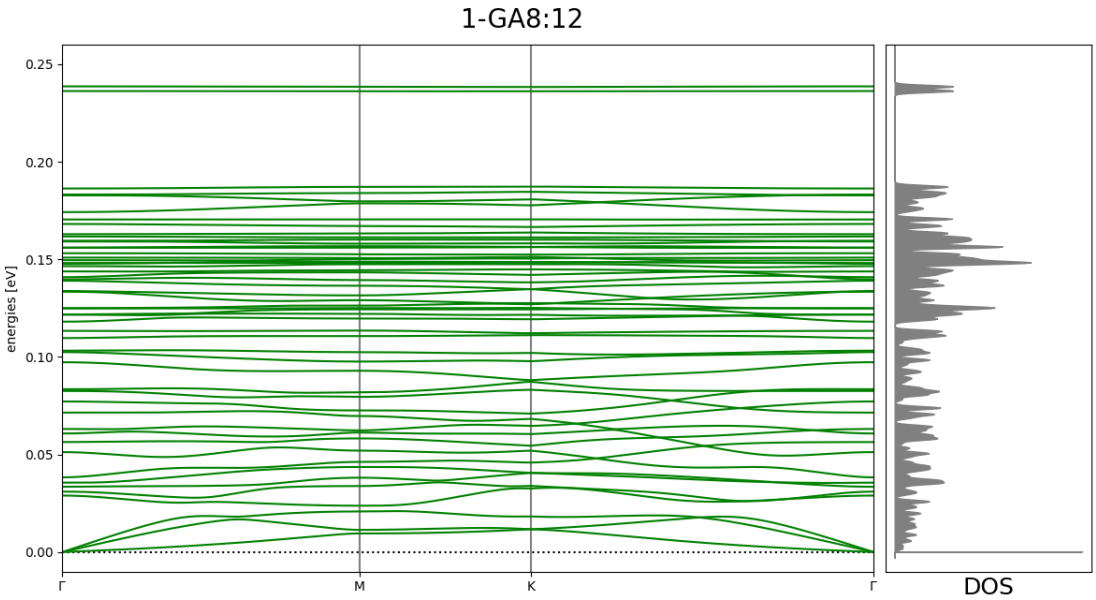


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 2-GD6:12.

Figura A.14: Gráficos de dispersão para a geometria 2-GD6:12.
Fonte: autoria própria

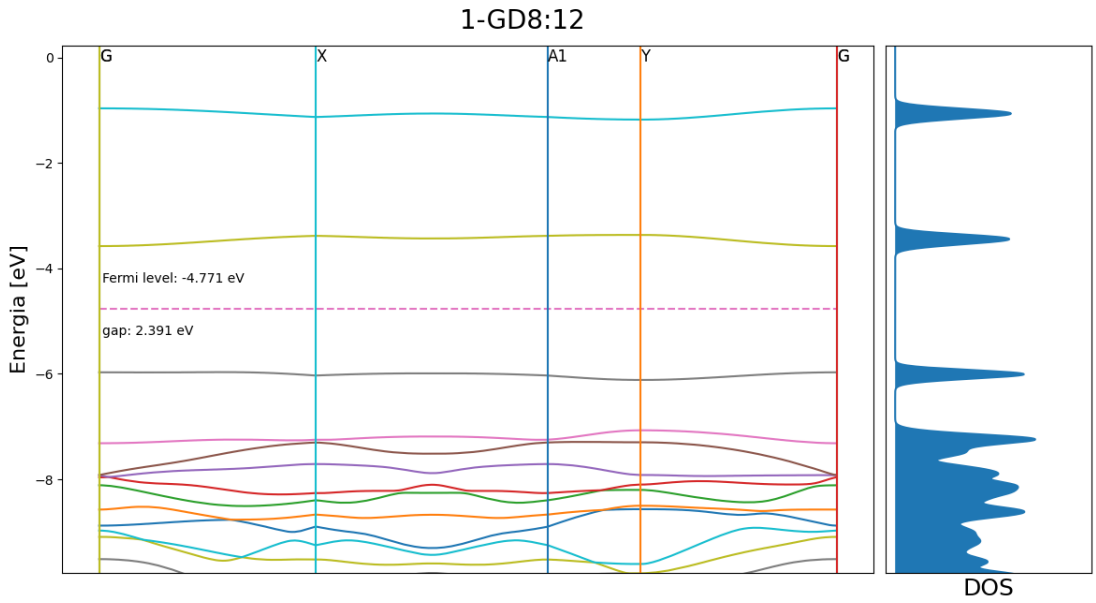


(a) Resultado do cálculo da 6estrutura de bandas eletrônica da geometria 1-GA8:12.

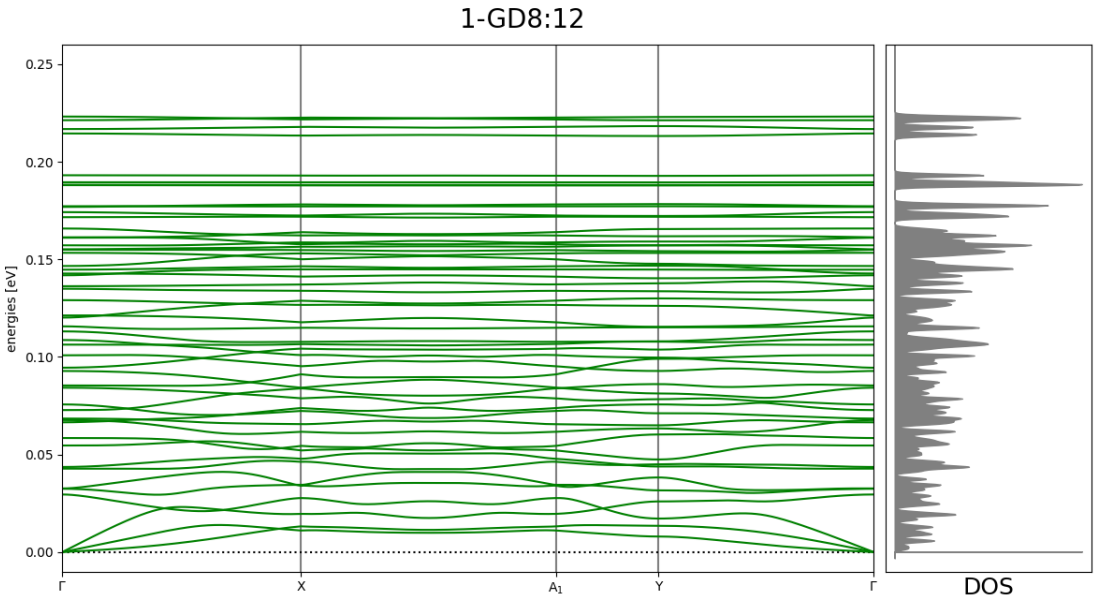


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 1-GA8:12.

Figura A.15: Gráficos de dispersão para a geometria 1-GA8:12.
Fonte: autoria própria

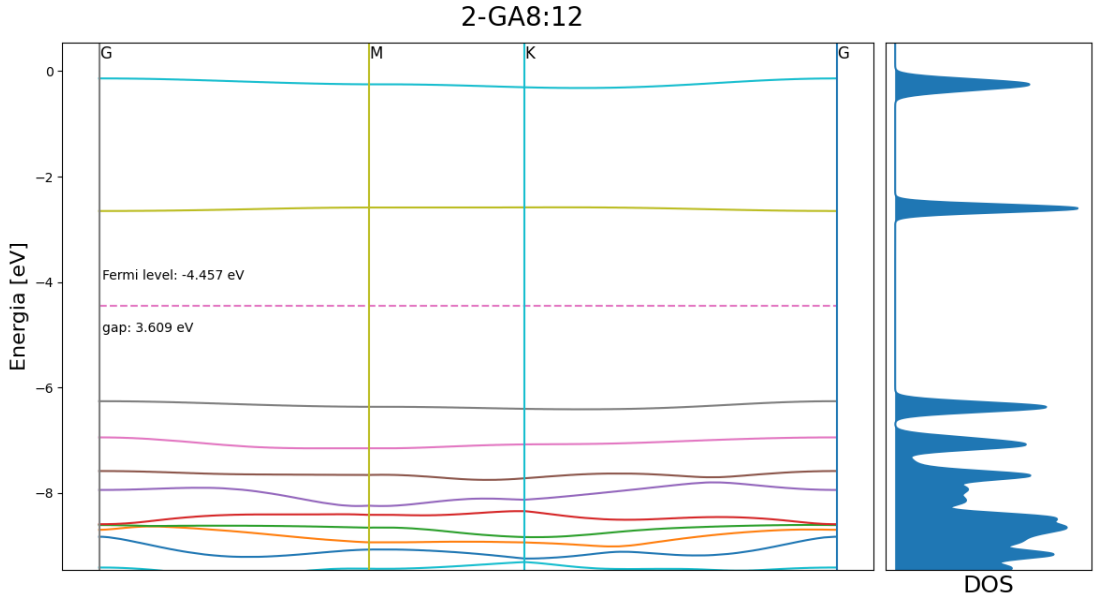


(a) Resultado do cálculo da 6estrutura de bandas eletrônica da geometria 1-GD8:12.

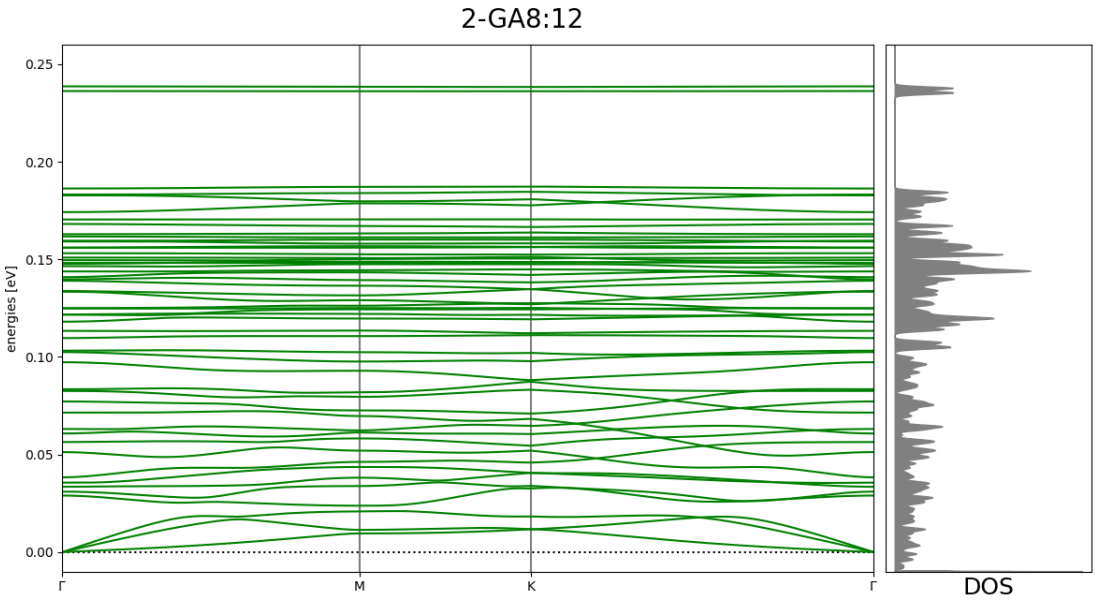


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 1-GD8:12.

Figura A.16: Gráficos de dispersão para a geometria 1-GD8:12.
Fonte: autoria própria

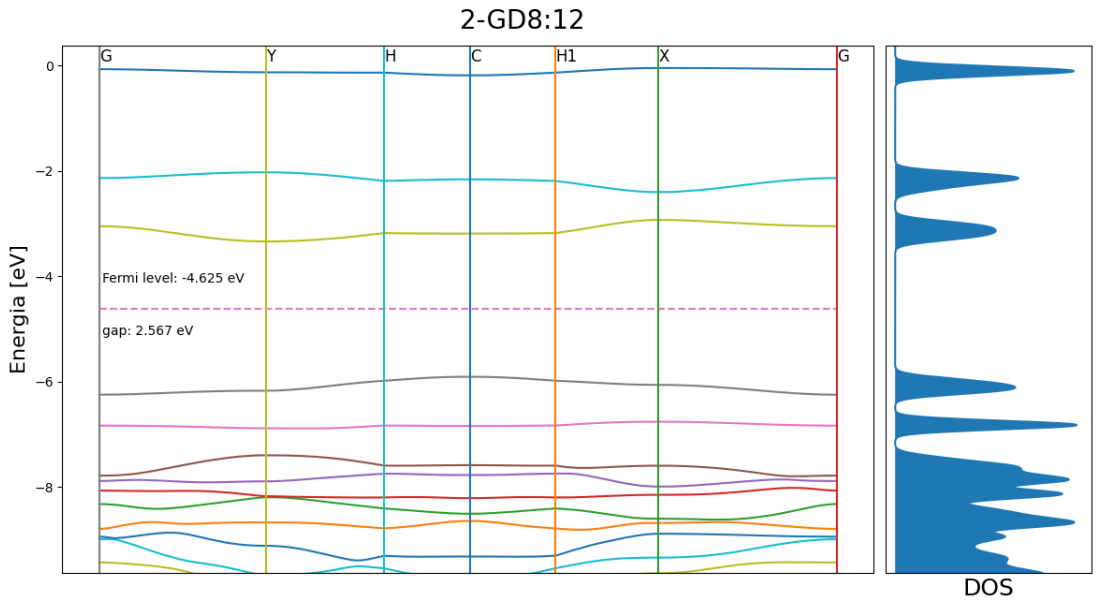


(a) Resultado do cálculo da 6estrutura de bandas eletrônica da geometria 2-GA8:12.

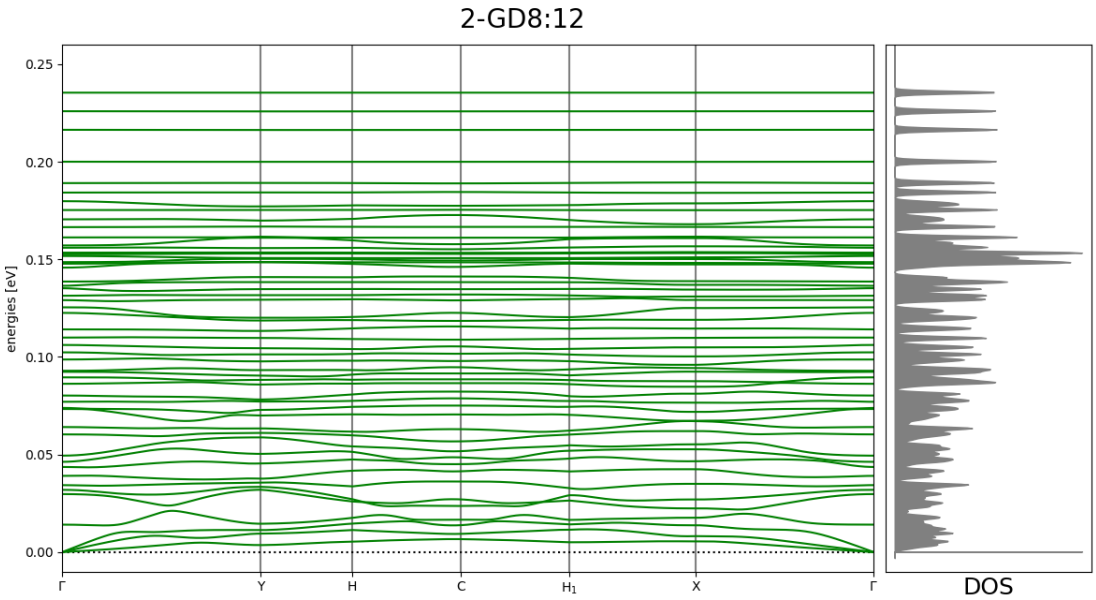


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 2-GA8:12.

Figura A.17: Gráficos de dispersão para a geometria 2-GA8:12.
Fonte: autoria própria

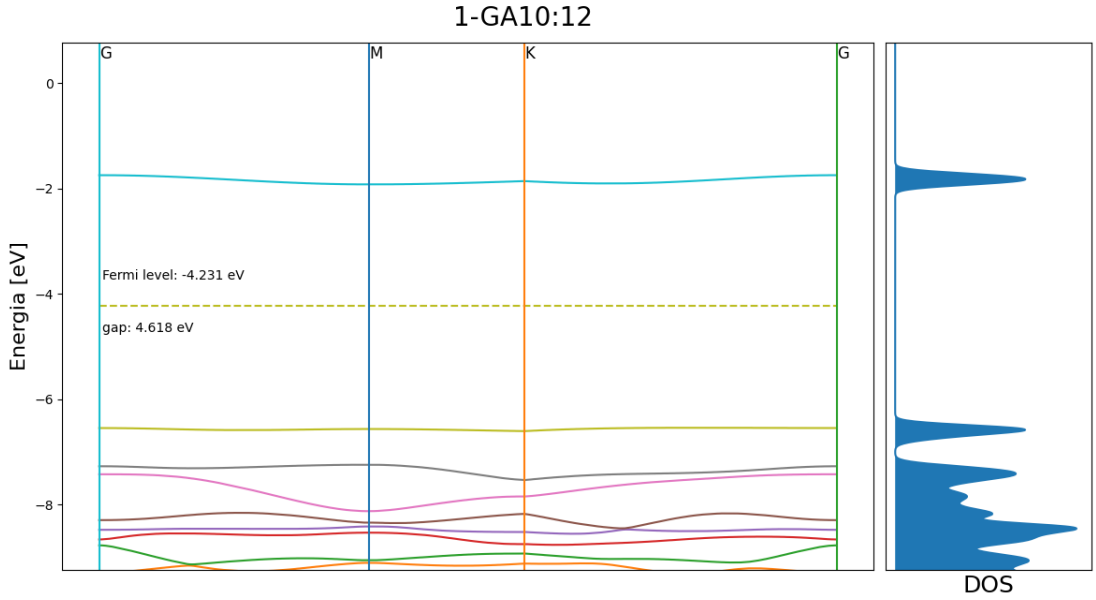


(a) Resultado do cálculo da 6estrutura de bandas eletrônica da geometria 2-GD8:12.

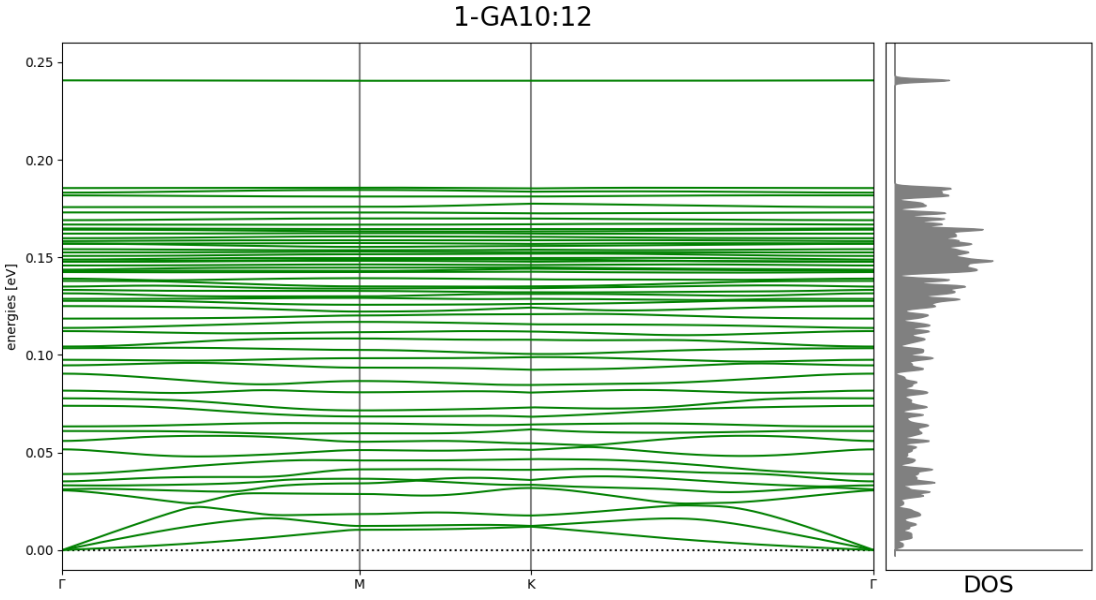


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 2-GD8:12.

Figura A.18: Gráficos de dispersão para a geometria 2-GD8:12.
Fonte: autoria própria

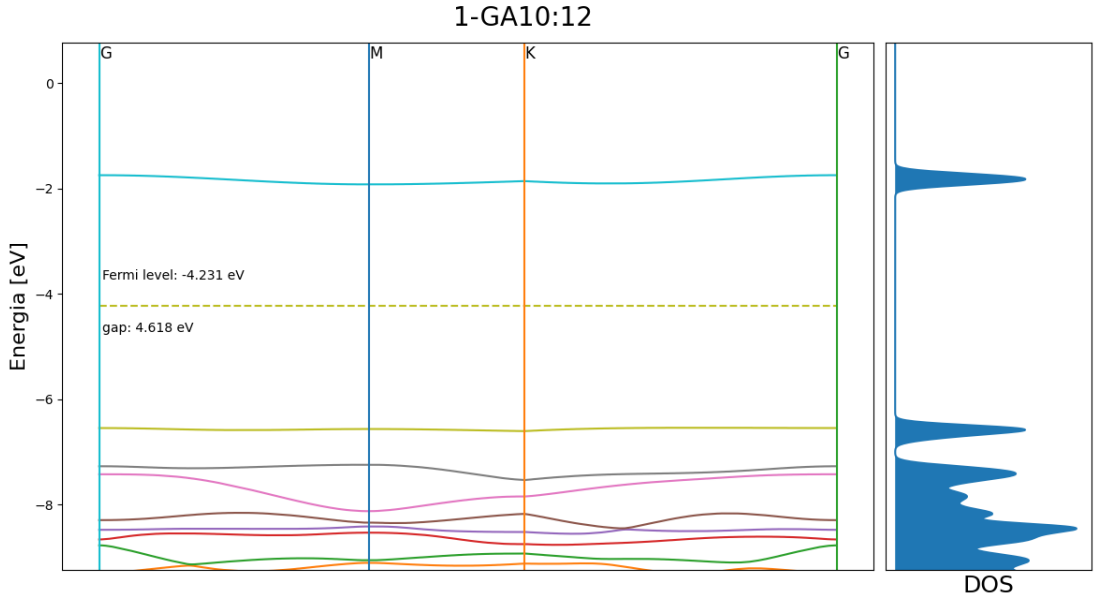


(a) Resultado do cálculo da 6estrutura de bandas eletrônica da geometria 1-GA10:12.

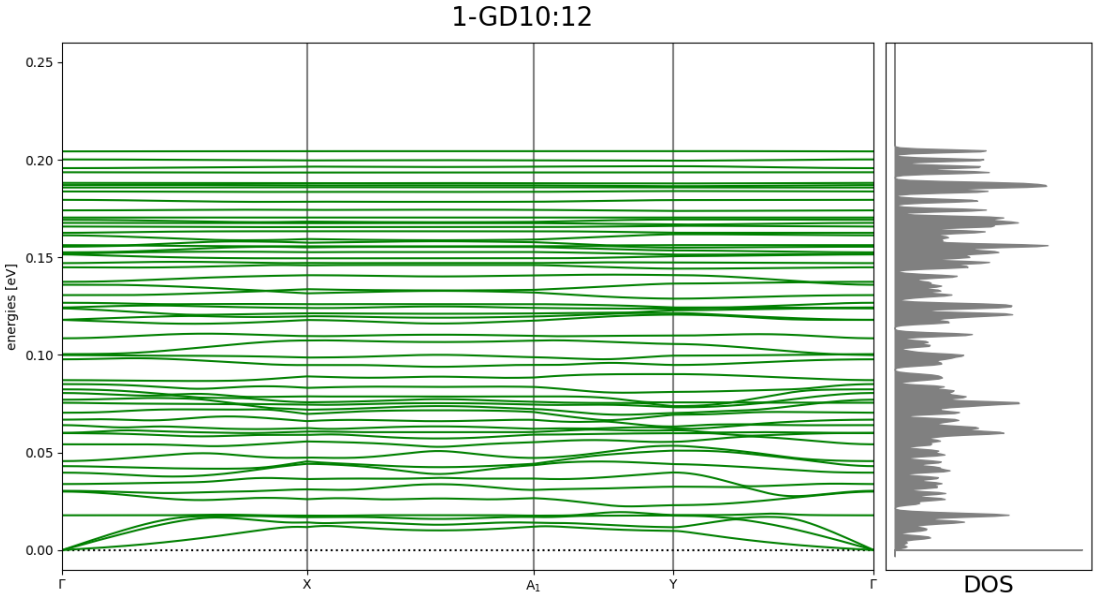


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 1-GA10:12.

Figura A.19: Gráficos de dispersão para a geometria 1-GA10:12.
Fonte: autoria própria

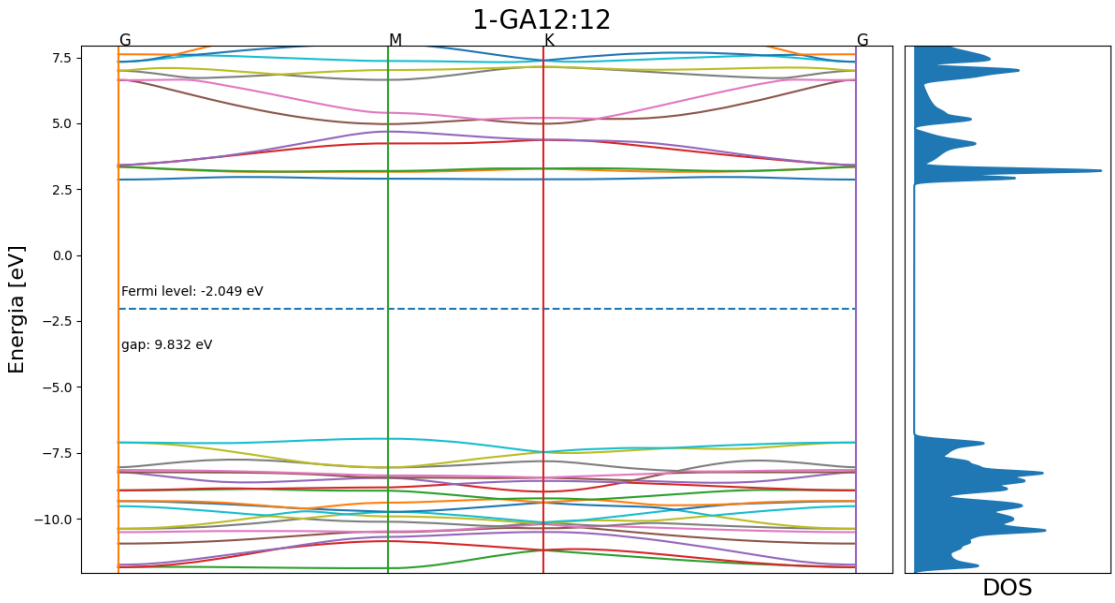


(a) Resultado do cálculo da 6estrutura de bandas eletrônica da geometria 1-GD10:12.

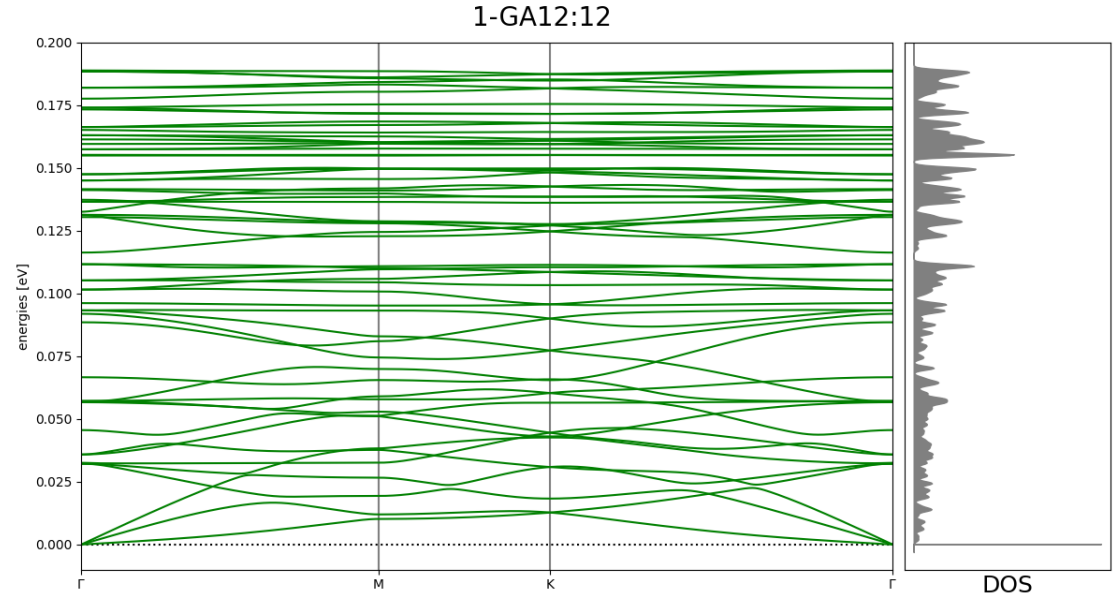


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 1-GD10:12.

Figura A.20: Gráficos de dispersão para a geometria 1-GD10:12.
Fonte: autoria própria

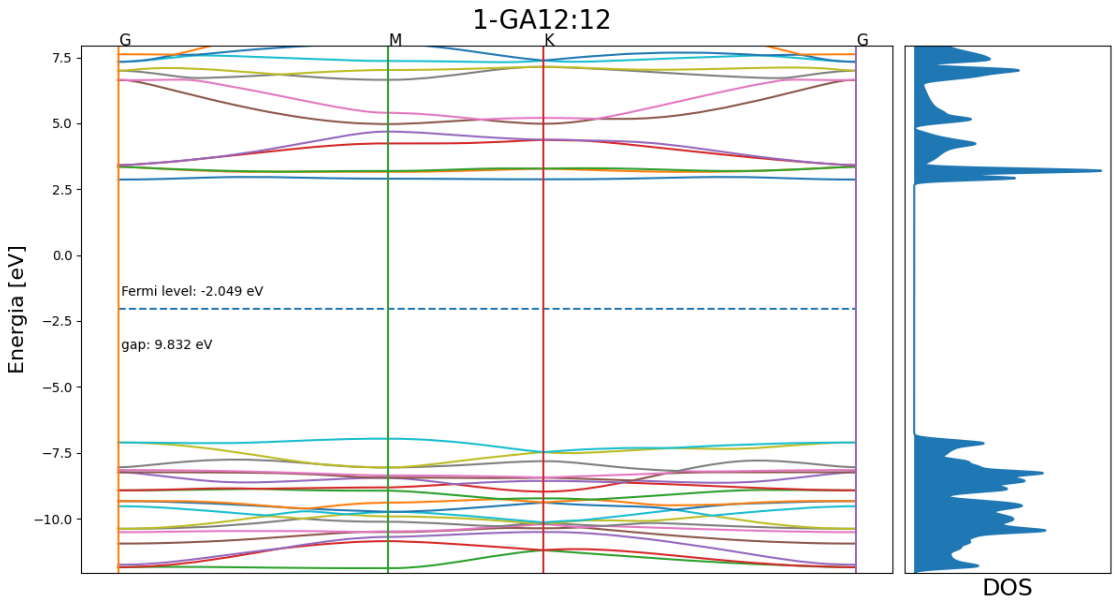


(a) Resultado do cálculo da 6estrutura de bandas eletrônica da geometria 1-GA12:12.

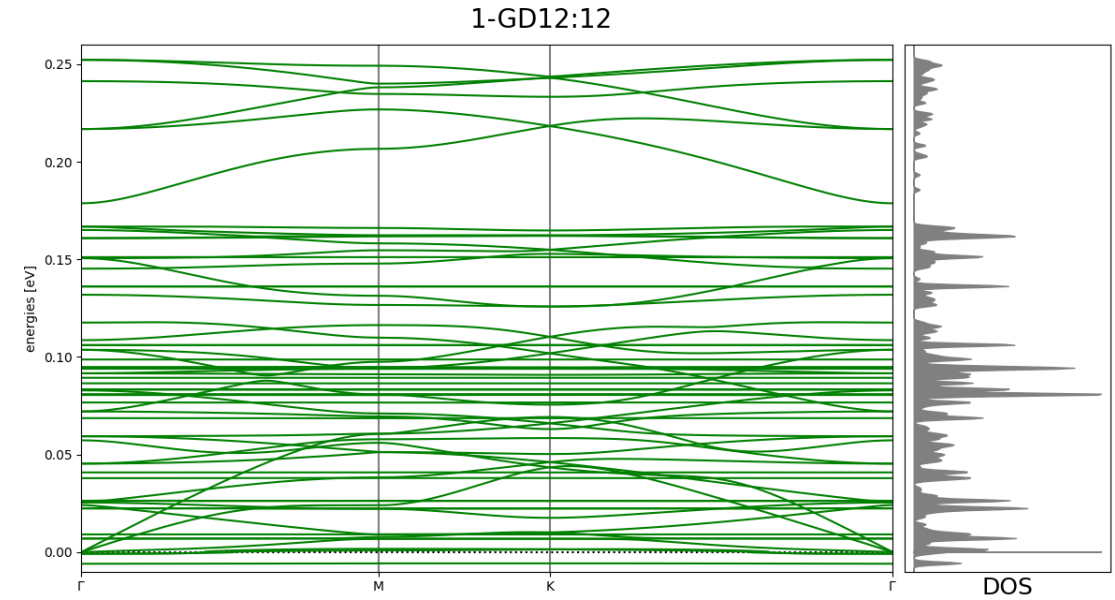


(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 1-GA12:12.

Figura A.21: Gráficos de dispersão para a geometria 1-GA12:12.
Fonte: autoria própria



(a) Resultado do cálculo da 6estrutura de bandas eletrônica da geometria 1-GD12:12.



(b) Resultado do cálculo da estrutura de bandas de fônons da geometria 1-GD12:12.

Figura A.22: Gráficos de dispersão para a geometria 1-GD12:12.
Fonte: autoria própria