



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
UNIDADE ACADÊMICA DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Propriedades eletrônicas, ópticas e
vibracionais de nanoestruturas TMDs
 RuX_2 ($X = S, Se$ e Te) via DFT*

Willian Oliveira Santos

Campina Grande-PB

2021

Willian Oliveira Santos

***Propriedades eletrônicas, ópticas e
vibracionais de nanoestruturas TMDs***

RuX₂(X= S, Se e Te) via DFT

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da Unidade Acadêmica de Física da Universidade Federal de Campina Grande como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física na área de concentração em Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão

Campina Grande-PB

2021

S237p

Santos, Willian Oliveira.

Propriedades eletrônicas, ópticas e vibracionais de nanoestruturas $TMD_s RuX_2$ ($X=S, Se$ e Te) via DFT / Willian Oliveira Santos. - Campina Grande, 2021.

48 f. : il. Color

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação: Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão".

Referências.

1. Propriedades Eletrônicas. 2. Vibracionais e Térmicas. 3. TMD. 4. DFT. 5. CASTEP. I. Frazão, Nilton Ferreira. III. Título.

CDU 538.958(043)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
POS-GRADUACAO EM FISICA

Rua Aprígio Veloso, 882, - Bairro Universitário, Campina Grande/PB, CEP 58429-900

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO GRAU DE MESTRE EM FÍSICA, REALIZADA EM 29 DE JANEIRO DE 2021

Aos vinte e nove dias do mês de janeiro do ano de dois mil e vinte e um, reuniram-se em caráter de solenidade pública, os membros da comissão designada para avaliar **Willian Oliveira Santos** ao grau de Mestre em Física, área de concentração Física. Foram componentes da Banca Examinadora os especialistas: o professor **Nilton Ferreira Frazão** (Orientador) – Doutor em Física, o professor **Eduardo Marcos Rodrigues dos Passos** – Doutor em Física, o professor **David Lima Azevedo** – Doutor em Física, sendo os dois primeiros, integrantes do corpo docente da Universidade Federal de Campina Grande, e o terceiro integrante do corpo docente da Universidade de Brasília. HORA DE INÍCIO: **15h00** – LOCAL: **Sala Virtual, em virtude da suspensão de atividades na UFCG decorrente do corona vírus.** Dando início aos trabalhos, o Presidente da Banca, professor **Nilton Ferreira Frazão**, após declarar os objetivos da reunião, apresentou o(a) candidato(a) **Willian Oliveira Santos**, a quem concedeu a palavra para que dissertasse oral e sucintamente sobre o tema apresentado, intitulado "**Propriedades eletrônicas, ópticas e vibracionais de nanoestruturas TMDs RuX₂(X= S, Se e Te) via DFT**". Após discorrer o referido tema, o(a) candidato(a) foi arguido(a) pelos examinadores na forma regimental. Ato contínuo, passou a Comissão, em caráter secreto, a proceder a avaliação e julgamento do trabalho, concluindo por atribuir-lhe o conceito Aprovado. Face à aprovação, declarou o Presidente estar o(a) avaliado(a), legalmente habilitado(a) a receber o Grau de Mestre em Física, cabendo à Universidade Federal de Campina Grande, providências para a expedição do Diploma a que o(a) mesmo(a) faz jus. Nada mais havendo a tratar, eu, Hélio Pereira de Oliveira, secretário, lavrei a ata, que submeto a aprovação da Comissão Examinadora. Campina Grande, 29 de janeiro de 2021.

Hélio Pereira de Oliveira
Secretário

Nilton Ferreira Frazão
Presidente da Comissão e Orientador

Eduardo Marcos Rodrigues dos Passos
Examinador Interno

David Lima Azevedo
Examinador Externo

Willian Oliveira Santos
Candidato(a)

João Rafael Lúcio dos Santos
Coordenador do Programa

2 - APROVAÇÃO

2.1. Segue a presente Ata de Defesa de Tese de Mestrado do(a) candidato(a) **Willian Oliveira Santos**, assinada eletronicamente pela Comissão Examinadora acima identificada.

2.2. No caso de examinadores externos que não possuam credenciamento de usuário externo ativo no SEI, para igual assinatura eletrônica, os examinadores internos signatários certificam que os examinadores externos acima identificados participaram da defesa da tese e tomaram conhecimento do teor deste documento.



Documento assinado eletronicamente por **DAVID LIMA AZEVEDO, Usuário Externo**, em 29/01/2021, às 18:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Willian Oliveira Santos, Usuário Externo**, em 29/01/2021, às 23:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **NILTON FERREIRA FRAZAO, PROFESSOR 3 GRAU**, em 01/02/2021, às 14:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **EDUARDO MARCOS RODRIGUES DOS PASSOS, PROFESSOR 3 GRAU**, em 02/02/2021, às 10:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador



1236398 e o código CRC **4B18B8CB**.

Referência: Processo nº 23096.002296/2021-10

SEI nº 1236398

Dedico este trabalho ao meu primo Victor Santos (in memoriam).

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, que com sua fidelidade me deu forças e me sustentou ao longo desta jornada, me proporcionando vencer todas as barreiras e dificuldades com fé, confiança e Esperança.

A minha mãe Maricelia Oliveira e meu pai Diassis Santos, que sempre acreditaram em mim, me apoiaram nos momentos mais difíceis, qual também agradeço aos demais parentes familiares.

À minha esposa Ariane Dantas e sua família pelo companheirismo e por toda ajuda que me tem ofertado e por estar sempre do meu lado nesta reta final.

A meu irmão Welligton Oliveira e minha cunhada Júlia Danielly, pelo apoio que sempre me deram.

A meu Orientador Professor Dr. Nilton Frazão, a quem tenho muito apreço e admiração pela excelência no âmbito acadêmico, por todos os momentos de construção do conhecimento proporcionados, dedicação e ensinamentos que foram essenciais para finalização deste trabalho, também pelos momentos descontração da que velhos rodizio de pizza e as molecagem diária.

Ao Professor Fábio Medeiros (UFCG-CES) por todo suporte quando precisei me deslocar até Cuite-PB para termino desse trabalho.

Ao meu amigo do ensino médio Fábio Barros (Atualmente aluno de Mestrado em Biologia da UFPB), por sempre compartilhar aquele cafezinho da tarde quando estive no LABMOL.

Aos meus irmãos em Cristo da PIB NP (Primeira Igreja Batista de Nova Palmeira),

em especial ao Pr. Carlos Alberto, por todas as orações feitas e por cada palavra de estímulo e incentivo.

Aos meus amigos da pós-graduação, José Diego (Diegão) UFRPE, Marquinhos (Marcus o sem noção) UFPB, Karlinhos Araújo UFPB, Helymarckson (O cara de responsabilidades heheheh), Tio Fill (Ronnyde), pelo apoio, carinho, risadas compartilhadas e dificuldades enfrentadas juntas durante esses anos de estudos.

Ao Laboratório de Simulação Computacional e Modelagem de Nanomateriais (LAB-MOL), localizado no Centro de Educação e Saúde da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG- CES), campus Cuité, pelo espaço cedido que possibilitou o processamento dos cálculos que culminou nos resultados deste trabalho

Ao programa de Pós-Graduação em Física Aplicada (PPG Física) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES) pela concessão da bolsa, durante todo o período de realização deste mestrado

E à todos que de forma direta ou indireta participaram da minha formação.

"Não fiz o melhor, mas fiz tudo para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas não sou o que era antes.."

Martin Luther King

Resumo

Com descoberta do grafeno em 2004, uma nova linha de pesquisa em materiais bidimensionais foi desenvolvida. Como essa inovação encontramos os materiais dichalcogenetos de metal de transição (TMD) que ficou conhecido como grafeno de última geração uma vez que esses sistemas existem muitos graus de liberdade a serem explorados e compreendido. Neste trabalho, realizamos cálculos *ab initio*, baseados na teoria do funcional da densidade implementados no código do CASTEP, para compreensão teórica dos sistemas cristalino do tipo RuX_2 , investigamos as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais, térmicas e ópticas. Como resultado foi visto que todos os sistemas do tipo RuX_2 com ($X = S, Se$ e Te) apresentam características semicondutora de gap indireto para ambas aproximações GGA e LDA. Além disso, como a estabilidade mecânica é um ponto muito importante no estudo teórico, através do espectro e densidade de estados de fônons, verificamos apenas frequências positivas, confirmando a estabilidade das estruturas. Pelas funções termodinâmicas (entalpia, entropia, energia livre e capacidade térmica) temos indícios de como ocorre o processo de formação da estrutura (livre da impureza e com a impureza). Outro fator importante é a rigidez dos nossos sistemas. Para obter informações sobre ela, a temperatura de Debye foi calculada.

Palavras-chave: TMD, DFT, CASTEP, Propriedades eletrônicas, vibracionais e térmicas.

Abstract

With the discovery of graphene in 2004, a new line of research in two-dimensional materials was developed. As this innovation we find the transition metal dichalcogenides (TMD) materials that became known as last generation graphene since these systems have many degrees of freedom to be explored and understood. In this work, we performed *ab initio* calculations, based on the density functional theory implemented in the CASTEP code, for theoretical understanding of RuX_2 crystalline systems, investigating the structural, electronic, vibrational, thermal and optics. As a result, it was seen that all RuX_2 with (X= S, Se and Te) systems have indirect gap semiconductor characteristics for both GGA and LDA approaches. In addition, as mechanical stability is a very important point in the theoretical study, through the spectrum and density of phonon states, we verified only positive frequencies, confirming the stability of the structures. Due to the thermodynamic functions (enthalpy, entropy, free energy and thermal capacity), we have indications of how the structure formation process occurs (free from impurity and with impurity). Another important factor is the rigidity of our systems. For information about it, Debye's temperature was calculated.

Keywords: TMD, DFT, CASTEP, Electronic properties, vibrational and thermal.

Lista de Figuras

1.1	Representação da dimensão dos elementos na escala nanométrica.	2
1.2	Painel geral dos materiais bidimensionais e as previsões de suas propriedades em 2D.	3
1.3	Representação da tabela periódica de elementos com ênfase aos metais de transição e os calcogênios	4
1.4	Propriedades de alguns TMDC investigado via DFT	6
2.1	Representação do ciclo auto-consistente para solução da equação de Kohn-Sham	18
2.2	Categorização e organização dos 7 sistema cristalinos e 14 redes de Bravais. . .	24
3.1	Esquema ilustrativo da distribuição eletrônica por camadas: para o metal de transição: a. Rutênio (Ru); e para os calcogênios: b. Enxofre (S), c. Selênio (Se) d e. Telúrio (Te), onde na parte superior direita temos o número de elétrons por camada.	30
3.2	Representação da célula unitária (RuX_2 com $X= S, Se, Te$), (a) RuS_2 , (b) $RuSe_2$ e (c) $RuTe_2$	31
3.3	Representação da Zona de Brillouin gerada para as estruturas cristalinas RuX_2 ($X= S, Se$ e Te), onde as linhas rosas mostram o caminho escolhido entre os pontos de auto-simetria dos sistemas	33

3.4	Estrutura completa da banda de Kohn-Sham e a densidade de estados (DOS) para a estrutura do tipo RuX_2 usando as aproximações: LDA-CAPZ (pontilhado) e GGA-PBE+TS (sólido).	34
3.5	As curvas de dispersão do fônon (painel esquerdo) e a densidade dos estados dos fônons (DOS)/ cm^{-1} (painel direito) das estruturas RuX_2 (preto: linha sólida GGA-PBE) e (vermelho: linha de ponto LDA-CAPZ) na faixa de frequência de 0 a $500\ cm^{-1}$	36
3.6	Entalpia, Energia Livre e Temperatura·Entropia da RuX_2 : Em azul temos a entalpia, em vermelho a energia livre e em preto temos a $T \cdot S$	38
3.7	Capacidade térmica á volume constante (escala da esquerda) e temperatura de Debye (escala da direita) em função da temperatura (K) dos sistemas.	39
3.8	(ϵ_1) são as partes reais e (ϵ_2) correspondem as partes imaginárias da função dielétrica das estruturas RuX_2 . As curvas são mostradas para a luz incidente polarizada em uma amostra policristalina (POLY). O cálculo foi feito a partir do funcional GGA-PBE e LDA-CAPZ.	40
3.9	Absorção óptica para estrutura do tipo RuX_2 com (X= S, Se e Te) próximos aos gap de energia quando a luz incidente é policristalina para ambos funcionais de troca-correlação GGA-PBE e LDA-CAPZ. A absorção máxima ocorre no ultravioleta.	41

Lista de Tabelas

- 3.1 Parâmetros de rede a, b e c e os ângulos α, β e γ da célula unitária RuX_2 . Valores obtidos após a otimização geométrica. Fonte: própria 31

Lista de abreviaturas

TMD Dichalogenetos de Metais de Transição

DFT Density Functional Theory

GGA Generalized-Gradient Approximation

HF Hartree-Fock

KS Kohn-Sham

LDA Local Density Approximation

LSDA Local Spin Density Approximation

PW86 ou PWx86 Perdew e Wang (1986)

B88, Bx88m, Becke88 ou B Becke (1986)

PWx91 Perdew e Wang (1991)

PBE Perdew, Burke e Ernzerhof (1996)

LYP Lee, Young e Parr

2D Bidimensional

BS Estrutura de Bandas

DOS Densidade de Estados Total

Lista de Símbolos

Å Ångström

S Enxofre

Se Selênio

Te Telúrio

Ru Rutênio

θ_D Temperatura de Debye

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Nanotecnologia de Materiais	1
1.2	Materiais Bidimensionais	2
1.2.1	Dichalogenetos de Metais de Transição - TMD	4
1.3	Motivação	6
1.4	Escopo do Trabalho	7
2	Fundamentação Teórica	8
2.1	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	8
2.1.1	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	9
2.1.2	Formalismo de Kohn-Sham	14
2.1.3	Aproximação da Densidade Local- LDA	19
2.1.4	Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA	21
2.2	Cristais	23
2.2.1	Teorema de Bloch	25
2.3	Pseudopotenciais	26
3	Resultados e Discussão	29

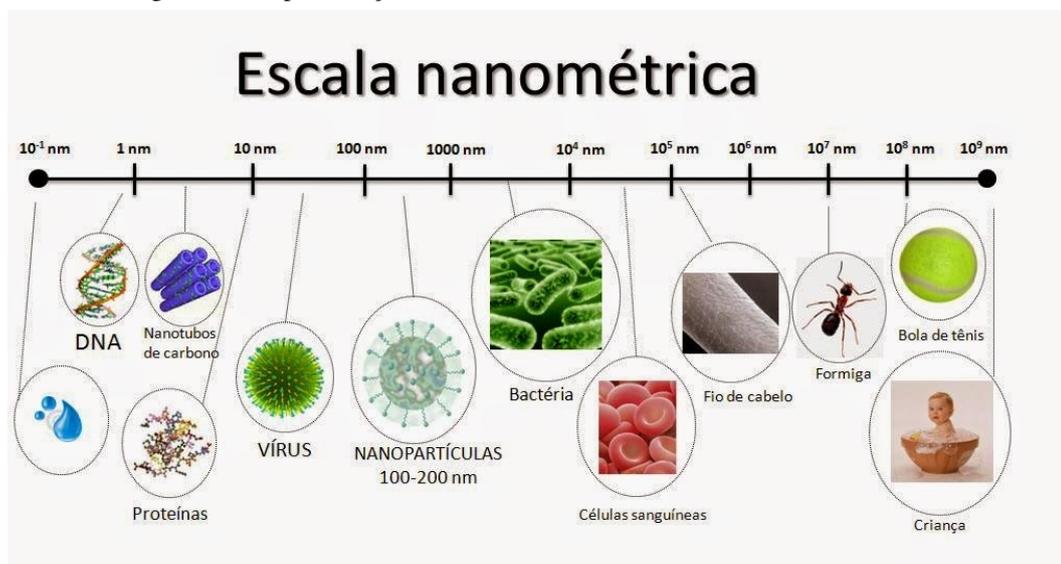
3.1	Otimização da Geometria	30
3.2	Propriedades Eletrônicas	31
3.3	Propriedades Vibracionais	35
3.4	Propriedades Térmicas	37
3.5	Propriedades Ópticas	40
4	Conclusão	43
	Referências Bibliográficas	45

Introdução

1.1 Nanotecnologia de Materiais

A nanotecnologia é um estudo científico que utiliza uma escala nanométrica para análise das propriedades da matéria. Para melhor compreensão, 1 nanômetro equivale a milionésima parte de um milímetro. É manipulando e trabalhando com estas partes minúsculas que a nanotecnologia tem garantido seu espaço no que se refere ao desenvolvimento tecnológico, industrial e científico. A ciência e a tecnologia em nanoescala têm atraído considerável atenção nos últimos anos pela expectativa do impacto que os materiais nanoestruturados podem causar na melhoria da qualidade de vida e na preservação do meio ambiente. A figura abaixo nos fornece uma visão da escala nanométrica do macro até o nano[1].

Figura 1.1: Representação da dimensão dos elementos na escala nanométrica.



Fonte: A dignidade da pessoa humana como elemento estruturador para embasar as pesquisas e a criação de marcos regulatórios aos nanocosméticos[2]

O conceito de nanotecnologia surgiu com especulações sobre manipulação atômica. O físico Richard Feynman, em 1959, apresentou uma palestra na American Physical Society (Pasadena, EUA), intitulado "Há mais espaços lá embaixo", onde o mesmo mostrou que haveria a possibilidade de armazenar todas as informações contida em uma enciclopédia na cabeça de um simples alfinete, e que essa diminuição de tamanho deveria ser feita de forma prática[3].

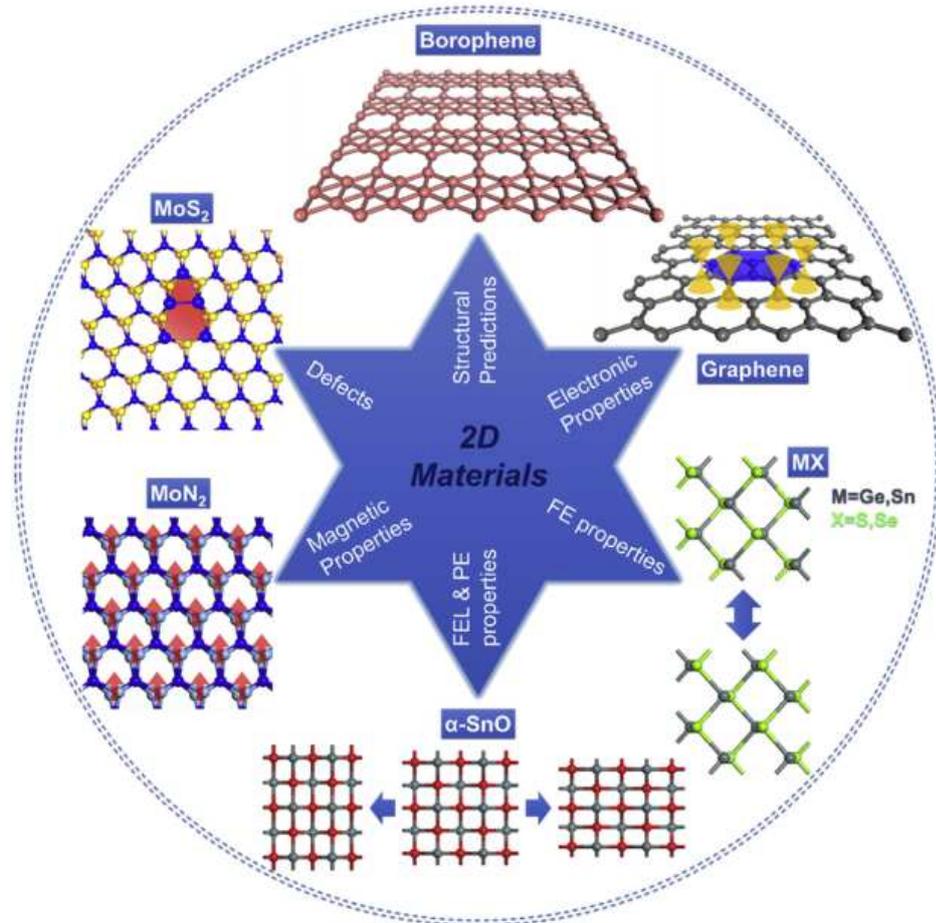
Este tipo de estudo está sendo utilizado nas mais diversas áreas do conhecimento como, física, química, biologia e da saúde. Suas perspectivas têm avançado em prol da facilitação e melhorias na produção de materiais ainda mais qualificados para o homem. As propriedades dos nanomateriais já estão sendo exploradas industrialmente com a fabricação de novos cosméticos, medicamentos, tintas, catalisadores, revestimentos, tecidos, etc. Isto deriva-se das características e potencialidades peculiares às nanopartículas, que são diferenciadas das encontradas em escala maior ou macroescala. O aproveitamento dessas propriedades em aplicações tecnológicas forma a base da nanotecnologia de materiais [4–7]

1.2 Materiais Bidimensionais

Os materiais bidimensionais (2D) são sistemas modelo para a física da matéria condensada porque permitem estudar diversas propriedades e fenômenos que antes não eram acessíveis em sistemas macroscópicos.

Com a descoberta do grafeno por Geim e Novoselov em 2004, através da esfoliação do grafite, um novo campo de pesquisa em materiais bidimensionais (2D) e nanoestrutura foi desvendado, devido às suas propriedades notáveis [8–15]. Os estudos teóricos da estrutura do grafeno revelaram-no como um material puramente bidimensional que apresenta propriedades fascinantes, tais como: eletrônicas, térmicas, ópticas e mecânicas.

Figura 1.2: Painel geral dos materiais bidimensionais e as previsões de suas propriedades em 2D.



Fonte: Extraída do artigo: Computational design and property predictions for RESEARCH two-dimensional nanostructures. [16]

A exorbitante atividade de pesquisa para compreensão do grafeno expandiu rapidamente para outros sistemas de materiais semelhante que ficou conhecida como “ciência além do grafeno”[17]. Com o passar dos anos surgiram novas técnicas de obtenção de materiais nanoestruturados, o que levou a descoberta de uma grande variedade de outros materiais bidimensionais, como podemos ver na ilustração acima.

O avanço no estudo desses materiais além do grafeno evoluiu de forma muito rápida para outros sistemas semelhantes, com exemplo: borofeno, siliceno, fosforeno, nitreto de boro

e os Dichalogenetos de Metais de Transição (TMD), uma vez que esses sistemas possibilitam caminhos a serem explorados.

1.2.1 Dichalogenetos de Metais de Transição - TMD

Entre essa nova linhagem de pesquisa encontram-se os dichalcogenetos de metais de transição (TMD), que é uma classe de materiais com propriedades tecnologicamente úteis, com a fórmula química MX_2 , em que M representa o metal de transição e X o calcogênio, onde esses sistemas podem ser metais, isolantes, semicondutores ou até supercondutores com intervalos de banda diretos ou indiretos. Estes materiais possuem uma estrutura cristalina de camadas intercaladas e, fracamente acopladas.

Figura 1.3: Representação da tabela periódica de elementos com ênfase aos metais de transição e os calcogênios

		MX_2										Calcogênios (X)					He
		Metais de transição (M)										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Fonte: Estudo das propriedades ópticas do nanocompósito de dissulfeto de molibdênio e nanofibrilas de celulose[18]

Os TMD também leva a nomenclatura de materiais maravilha ou grafenos de última geração. Na figura acima podemos observar os componentes dos TMD com ênfase nos metais de transição do grupo 3-12 e nos três elementos de calcogênio. Esses elementos compõe uma associação de 40 TMD inéditos e diferentes que possuem uma organização cristalina X-M-X, onde o metal de transição M fica intercalado com o calcogênio X que são fracamente ligados (por forças ou ligações de Van der Waals) [19].

Podemos encontrar os TMD em três fases diferentes, que dependerá dos números de elétrons no orbital d do metal de transição e da dimensão dos átomos. Normalmente esses

materiais são encontrados em três polimorfos esquematizado em 1T, 2H e 3R, onde o algarismo representa o número de camadas da célula unitária e os caracteres indicam a simetria trigonal, hexagonal e romboédrica [20–23]. Porém, de acordo com [19] tem alguns sistemas cristalinos desses novos materiais do tipo TMD que só encontramos na fase cúbica.

Os números de elétrons no orbital d vai nos especificar a estrutura do TMD. De acordo com a literatura, cada grupo da tabela periódica mostrada acima vai nos especificar o grupo de simetria pertencente. Assim, no grupo 4 da figura todos os elementos têm sua simetria octaédrica, já no grupo 5 encontraremos as estruturas com octaédrica e trigonal, o grupo 6 é geralmente encontrado com a estrutura trigonal, o grupo 7 na estrutura octaédrica e o grupo 10 na estrutura octaédrica[19, 24]

Diversos TMDs foram amplamente investigados teórico e experimental, por exemplo: MoS_2 , $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2 , WSe_2 e WTe_2 [25–29] Os primeiros estudos experimentais sobre os RuX_2 (onde X= S, Se e Te) foram o de Lutz et al.[30]. O cristal RuX_2 (X= S, Se e Te) pertencem à família dos TMD que se cristalizam na estrutura da pirita [31]. Estudos sobre esses compostos tem sido objeto de grande interesse devido à sua possível aplicação em tecnologias relacionadas à energia [32], [33]. Este é um material promissor para o processamento térmico catalítico de compostos orgânicos de enxofre e nitrogênio na refinação de petróleo [33], e em sistemas eletrolíticos para a produção de hidrogênio e na transformação fotoeletroquímica da energia solar [34] [35], [36].

Apesar de sua importância tecnológica, a compreensão teórica e experimental de suas propriedades em estado sólido ainda é relativamente incompleta. Além disso, há uma controvérsia considerável entre vários pesquisadores sobre as propriedades fundamentais desses materiais [34], [37].

Figura 1.4: Propriedades de alguns TMDC investigado via DFT

Grupo	M	X	Propriedades
4	Ti, Hf, Zr	S, Se, Te	Semicondutividade ($E_g = 0,2 - 2$ eV) Diamagnético
5	V, Nb, Ta	S, Se, Te	Metais de banda estreita ($\rho \sim 10^{-4}$ Ω .cm) ou semimetais. Supercondutor. Onda de densidade de carga (CDW). Paramagnético, antiferromagnético ou diamagnético.
6	Mo, W	S, Se, Te	Sulfetos e selenetos são semicondutores ($E_g \cong 1$ eV). Os telurídeos são semimetálicos ($\rho \sim 10^{-3}$ Ω .cm). Diamagnético.
7	Tc, Re	S, Se, Te	Semicondutores de pequeno gap. Diamagnético
10	Pd, Pt	S, Se, Te	Sulfetos e selenetos são semicondutores ($E_g = 0,4$ eV) e diamagnéticos. Os telurídeos são metálicos e paramagnéticos. PdTe ₂ é supercondutor.

Fonte: Estudo das propriedades ópticas do nanocompósito de dissulfeto de molibdênio e nanofibrilas de celulose [18]

Podemos observar na figura acima, que alterando o metal de transição da composição do TMDs, as propriedades físicas do material mudam significativamente, notamos também que existem nanoestruturas dessa família de materiais que apresentam as propriedades condutoras, semicondutoras ou isolantes, onde essas propriedades vão dependendo dos elementos M e X de sua formação.

1.3 Motivação

A motivação para esse trabalho surgiu a partir da leitura do artigo [16], onde o mesmo desenvolveu um algoritmo para previsão de materiais em 2D e nanoestruturas através de primeiros princípios. No qual com o auxílio da simulação computacional tem combinado todos os elementos da tabela periódica, fazendo assim um universo de mais de 900 estruturas previstas, baseado em aprendizado de máquinas avançadas.

Nos últimos tempos o interesse por materiais em 2D tem aumentado devido ao grande número de aplicações que esses materiais podem realizar, principalmente no desenvolvimento de novas nanotecnologias. Diante desse fato, os projetos computacionais em primeiros princípios possibilitam a compreensão no estudo dessas nanoestruturas.

O objetivo deste trabalho é desenvolver competências e habilidades na simulação computacional através de cálculos de primeiros princípios na abordagem da DFT, para a compreensão das propriedades físicas do RuX_2 ($X = S, Se, Te$), e agregar o máximo de conhecimento das

simulações tais como: descrição dos fenômenos, modelo matemática empregado, instalação e configuração do software usado como ferramenta de trabalho. E por fim, compreender as propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais do material investigado.

1.4 Escopo do Trabalho

O presente trabalho traz um estudo teórico computacional das propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais do RuX_2 ($X = S, Se, Te$). Para a realização desta pesquisa faz-se necessária a abordagem das seguintes temáticas: Teoria do Funcional da Densidade (DFT), aproximações para o potencial de troca-correlação e o entendimento acerca da forma cristalográfica do RuX_2 com ($X= S, Se, Te$). Pensando nisto, organizamos esta dissertação em capítulos, em que o primeiro consiste nesta introdução seguindo dos demais:

No segundo capítulo, apresentaremos as bases teóricas para o desenvolvimento deste trabalho e os métodos utilizados, de tal forma que se faz necessário a compreensão da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que é essencial para os cálculos aqui desempenhados. A prescrição do DFT é fundamental por que tem grande utilidade no entendimento das simulações computacionais. Em seguida, mostraremos as abordagens das aproximações para os funcionais de troca e correlação, visto que, Kohn e Sham consideraram importante para o entendimento do sistema de partículas interagentes substituindo por outro sistema de partículas não-interagentes. Assim a interação eletrônica é introduzida através dos funcionais de troca e correlação. Para finalizar o capítulo exibiremos o conceito da aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) e da Aproximação da Densidade Local (LDA) com finalidade de resolver a equação de Kohn e Sham, que é uma equação tipo Schrodinger.

No terceiro capítulo expomos os resultados dos cálculos teóricos realizados para RuX_2 com ($X= S, Se, Te$), contendo a apresentação da otimização de geométrica, energia de ligação, estrutura de banda e densidade de estado, fônons e as propriedades ópticas (função dielétrica e absorção). Finalmente no ultimo capítulo, apresentaremos as conclusões e as perspectivas futuras para novos trabalhos envolvendo esses materiais em 2D.

Fundamentação Teórica

A Mecânica Quântica teve seu início com Erwin Schrödinger que no ano de 1926 propôs uma equação para a dinâmica molecular. Essa equação é conhecida na física moderna e essencial para determinar as informações fundamentais de um sistema através da função de onda. Porém quando se trata de sistemas de muitos corpos, não encontramos soluções analíticas, tendo que recorrer as máquinas para obter as solução aproximadas.

Uma opção para obter as soluções aproximadas da equação de Schrödinger é o DFT, um método de modelagem da Mecânica Quântica computacional usado na física, química e ciência dos materiais para a compreensão da estrutura, de tal forma que podemos compreender as propriedades através de funcionais. Em seguida mostraremos os principais físicos e suas respectivas abordagens que contribuíram para o desenvolvimento da DFT e suas bases teóricas.

2.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

O precursor histórico da DFT baseado somente na densidade eletrônica, foi proposta a primeira vez por Thomas (1927) e Fermi (1927). Ambos trabalhavam de forma independente, entretanto chegaram a mesma conclusão e empregaram um modelo estatístico para aproximar a distribuição dos elétrons nos átomos, o qual ficou conhecido como modelo de Thomas-Fermi [38]

Posteriormente o formalismo da DFT foi estabelecido a partir dos dois teoremas de Pierre Hohenberg e Walter Kohn (1964)[39]. Eles demonstraram que, em princípio, a densidade

eletrônica contém toda a informação que pode ser obtida da função de onda de muitos elétrons. Onde a densidade eletrônica é representada pela seguinte equação:

$$\rho^e(r) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N, \quad (2.1)$$

O sucesso desse método veio através do baixo custo computacional e as boas aproximações condizentes com os resultados experimentais. Esta teoria culminou no Prêmio Nobel de Química para Walter Kohn 1998 [40] o mentor principal da teoria, e a John Pople que implementou a teoria computacional. [41].

Os teoremas de Hohenberg-Kohn desempenham um papel muito importante na construção matemática para descrição de um sistema físico, de tal forma que utilizando um funcional escrito em termos da densidade eletrônica do sistema podemos extrair todas as informações. A seguir demonstraremos as proposições de Hohenberg-Kohn para os cálculos envolvendo a DFT, onde esses cálculos também levam a nomenclatura de cálculo de primeiros princípios ou *ab initio*, pois os elementos que compõem o Hamiltoniano do sistema não são colocados por meio de parametrizações ou embasamentos empíricos.

2.1.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

A DFT se aplica a qualquer sistema multieletrônico submetido a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Como exemplo da aplicação dos teoremas de Hohenberg-Kohn, consideremos um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ gerado por um conjunto de núcleos estáticos. Sendo assim, se tivermos os elétrons submetidos a esse potencial, logo o hamiltoniano do sistema pode ser escrito da seguinte forma

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.2)$$

Os índices i e j percorrem os graus de liberdade eletrônicos percorrem sobre os núcleos. O hamiltoniano de muitos corpos, visto na equação 2.2 é uma extensão direta do hamiltoniano de Hélio. No entanto, alguns pontos devem receber atenção durante a transição:

- Os núcleos não tem necessariamente o mesmo Z ;
- Todas as interações coulombianas tem somas duplas sobre diferentes componentes;

- O fator 1/2 no terceiro e quarto termos (interação elétron-elétron e núcleo-núcleo) deve ser incluído para evitar a dupla contagem de termos. Novamente, isso não é necessário para o segundo termo, pois as duas entidades são diferentes.

O primeiro teorema enunciado por Hohenberg e Kohn é:

TEOREMA 1: *O potencia externo $V_{EXT}(\vec{r})$ que age sobre um sistema de partículas interagentes é determinado unicamente pela densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho^e(\vec{r})$.*

Demonstração: Supõe-se, inicialmente, que existam dois potenciais externos, $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ e $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$, que diferem entre si por mais de um termo constante, e que, no entanto, estejam relacionados com a mesma densidade eletrônica no estado fundamental, Assim, tem-se os Hamiltonianos da equação (2.1):

$$\widehat{H}^{(1)} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.3)$$

$$\widehat{H}^{(2)} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

Finalmente, define-se $\psi^{(1)}$ e $\psi^{(2)}$ como funções de onda distintas para o estado fundamental associadas a cada um dos respectivos Hamiltonianos, cujas as auto-energias são representada por $E^{(1)}$ e $E^{(2)}$ [42], Uma vez que $\psi^{(2)}$ não é uma função de onda do estado fundamental para $H^{(1)}$, temos que

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \widehat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \widehat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.5)$$

Desse momento temos que, se o estado fundamental é não-degenerado, assim não há auto-energia associado $H^{(1)}$ menor $E^{(1)}$ para qualquer auto-estado $\psi^{(1)}$, além disso temos que

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \widehat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \widehat{H}^{(1)} + \widehat{H}^{(2)} - \widehat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \langle \Psi^{(2)} | \widehat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= \langle \Psi^{(2)} | \widehat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \widehat{H}^{(1)} - \widehat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int [V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})] \rho_o(\vec{r}) d(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Assim da equação (2.5) terems que

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int [V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})] \rho_o(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.7)$$

Dessa mesma forma para $\hat{H}^{(2)}$ termos que:

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.8)$$

Analogamente teremos que

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} + \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= E^{(1)} + \int [V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r})] \rho_o(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Por fim, obtemos:

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.10)$$

Assim termos que

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle = E^{(1)} + \int [V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r})] \rho_o(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.11)$$

Isto é,

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int [V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r})] \rho_o(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.12)$$

Somando as inequações (2.7) e (2.12), obtemos que

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)} \quad (2.13)$$

Portanto, na equação (2.13) chegamos ao absurdo, de tal forma que a suposição inicial em que os potenciais externos $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ e $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$ não está associada à mesma densidade eletrônica do estado fundamental. Assim podemos concluir que é possível escrever a energia em função de um único funcional da densidade eletrônica [43]

Colorário 1: *Uma vez que o Hamiltoniano é completamente conhecido, a menos de uma constante aditiva, as funções de onda para todos os estados podem ser encontradas. Logo, todas as propriedades do sistema são determinadas apenas com a densidade eletrônica do estado fundamental*[44]

TEOREMA 2: *Um funcional universal de energia, $E(\rho)$, para um sistema multieletrônico interagente pode ser definido em termos da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, para qualquer potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, de tal forma que funcional é minimizado apenas pela densidade eletrônica do estado fundamental*

$$E_{(\rho)} = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.14)$$

onde $\hat{T} + \hat{U} + \hat{V} = \hat{H}$ hamiltoniano do sistema

Sabemos que, de acordo com o segundo teorema o mínimo do funcional da energia está associado a energia do estado fundamental, ou seja, são equivalentes. Assim se houver $\rho^{(1)} \neq \rho^{(2)}$, ocasionara uma energia maior do que a energia do estado fundamental, de tal forma que:

$$\rho_o \neq \rho \Rightarrow \psi_o \neq \psi; \quad \text{ou seja,} \quad E > E_{(o)} \quad (2.15)$$

$$\rho = \rho_o \Rightarrow \psi_o = \psi; \quad \text{caso contrário,} \quad E = E_o \quad (2.16)$$

Considerando a equação (2.14), reescrevendo na forma:

$$E_{(\rho)} = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.17)$$

ou

$$E_{(\rho)} = \bar{F}_{KH(\rho)} + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.18)$$

onde \bar{F}_{HK} expresso na equação (2.18) é chamado funcional universal de Hohenberg-Kohn, onde o mesmo é válido para qualquer sistema físico Coulombiano, em que $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ vai depender do problema considerado.

Analogamente a equação (2.18) temos

$$E_{(\rho_0)} = \bar{F}_{KH(\rho_0)} + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.19)$$

Onde ψ_o é a função de onda do estado fundamental. Como ρ_o determina ψ_o , e ρ determina ψ , assumindo que tanto ρ_o e ρ são definidos a partir de algum potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, Usando o princípio variacional para a função de onda, prova-se que a densidade que deve ser usada é aquela que minimiza o funcional da energia, assim temos que

$$E\psi_o < E\psi \quad (2.20)$$

$$\langle \psi_o | \hat{T} + \hat{U} | \psi_o \rangle + \langle \psi_o | \hat{V} | \psi_o \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.21)$$

$$\bar{F}_{KH(\rho_o)} + \langle \psi_o | \hat{V} | \psi_o \rangle < \bar{F}_{KH(\rho)} + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.22)$$

$$E[\rho_o] < E[\rho] \quad (2.23)$$

Portanto podemos perceber que o funcional da energia é mínimo somente para densidade do estado fundamental. Conseqüentemente podemos afirmar que $E[\rho_o] \equiv E[\rho_o]$. Além disso o funcional universal da energia de Hohenberg-Kohn é suficiente para determinar a densidade eletrônica e a energia do estado fundamental

Colorário 2: *O funcional $E_{(\rho)}$ sozinho é suficiente para determinar a energia do estado fundamental e sua densidade.*

Verificando o que foi defendido até o momento, percebemos que os teoremas de Hohenberg-Kohn são os pilares da DFT, e utilizando conseguimos solucionar diversos tipos de sistemas de partículas interagentes. Esse método apresenta algumas limitações, pois só é pertinente para o estado fundamental, onde as propriedades físicas dos sistemas são definidas a partir do estado de menor energia. Dessa maneira, é inviável utilizarmos esse método nos problemas em que precisamos determinar energias e estados eletronicamente excitados. Por este motivo que o DFT é uma teoria exata apenas no que diz respeito ao estado fundamental.

Após o sucesso obtido por Hohenberg-Kohn no desenvolvimento da DFT [39], W. Kohn e L. Sham foram os primeiros a resolverem um problema de estrutura eletrônica utilizando a energia como um funcional da densidade. Eles reduziram a dificuldade do problema em um conjunto de equações que tem como nomenclatura ambos nomes, equações de Kohn-Sham [45], que será os próximos tópicos a serem discutidos.

2.1.2 Formalismo de Kohn-Sham

A DFT é um método bastante profícuo para cálculos da estrutura eletrônica, por levar em seu fundamento à aproximações propostas por Kohn e Sham em 1965, em que substitui o problema original de muitos corpos interagentes por um problema hipotético (auxiliar) de partículas não-interagentes, que ficou conhecido como o grande *ansatz* de Kohn-Sham [45–47].

O Formalismo de Kohn-Sham, se baseia em duas hipóteses:

- A densidade exata do estado fundamental do sistema real pode ser determinada pela densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não-interagentes.
- Considera que a interação das partículas estejam sujeitas a um mesmo potencial $V_s(\vec{r})_i$, de modo que esse potencial gera uma mesma densidade tanto para o sistema real quanto para sistema auxiliar.

A equação de Kohn-Sham pode ser interpretada fisicamente como sendo uma equação do tipo Schrödinger para um sistema fictício composto de partículas não-interagentes. De modo que a densidade eletrônica seja igual ao do sistema real de partículas interagentes. Assim o Hamiltoniano do sistema fictício é dado por:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_{aux}^{kS} = \hat{T} + \hat{V}(\vec{r}) \quad (2.24)$$

onde

$$\hat{H}_{aux}^{kS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}) \quad (2.25)$$

é o Hamiltoniano independente para cada elétron de Kohn-Sham, em que $v_s(\vec{r})$ é potencial para sistema auxiliar. Sendo assim, o potencial total é descrito por

$$\hat{V}_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} v_s(\vec{r}) = N_s v_s(\vec{r}) \quad (2.26)$$

Examinando a equação (2.24) notamos que o hamiltoniano não tem termos de repulsão elétron-elétron, assim a densidade eletrônica do estado fundamental é precisamente igual a $\rho(\vec{r})$. Logo a função de onda exata do estado fundamental é representada pelo determinante de Slater[48]

$$\Phi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \phi_n(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_n(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_n) & \phi_2(\vec{x}_n) & \cdots & \phi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix} \quad (2.27)$$

onde os ϕ_i são os N orbitais, determinados por

$$f^{\hat{K}S} \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (2.28)$$

onde \hat{f}^{HS} é chamado operador de Kohn-Sham, expressando da seguinte forma:

$$f^{\hat{K}S} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_S(\vec{r}_i). \quad (2.29)$$

A equação (2.29) é conhecida por orbitais de Kohn-Sham, que dispõe uma relação de um sistema real com o fictício (auxiliar), definido a partir da escolha do potencial efetivo $\hat{V}_S(\vec{r}_i)$, de forma que os resultado da densidade do estado fictício nos fornecerá a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema real de elétrons interagentes[49], assim termos que:

$$\rho_S^e(r) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\phi_i(r, S)|^2 = \rho_0^e(r) \quad (2.30)$$

Considerando que o potencial do sistema interagente seja auto-consistente, podemos reescrever o termo da energia cinética da equação (2.24), que pode ser representada para o sistema real como:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle. \quad (2.31)$$

E o funcional da energia agora será:

$$\bar{F}_{HK}[\rho^e(r)] = T_S[\rho^e(r)] + J[\rho^e(r)] + E_{XC}[\rho^e(r)]. \quad (2.32)$$

onde E_{XC} é chamada de Energia de Troca e correlação, que será representada da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
E_{XC}[\rho^e(r)] &= (T[\rho^e] - T_S[\rho^e]) + (E_{ee}[\rho^e] - J[\rho^e]) \\
&= T_C[\rho^e] + E_{ncl}[\rho^e].
\end{aligned} \tag{2.33}$$

Podemos perceber que E_{XC} é diferença entre as energias cinéticas e de interação do sistema real e do fictício que é suposição inicial de Kohn-Sham, desta forma podemos extrair todas as informações físicas do sistema real através do sistema auxiliar de partículas não interagentes [44, 50]. Assim temos que

$$\rho(r) = \rho_o(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\vec{r}_i)|^2 \tag{2.34}$$

A proposta de Kohn-Sham consiste em determinar a energia do estado fundamental em relação a densidade eletrônica do sistema submetido a condição em que $\int \rho(r) dr = N$, obtendo assim

$$\frac{\delta E_0}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + v(r) + \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d(r_2) + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho[r]} \tag{2.35}$$

Sendo que

$$v_H(r) = \int \frac{\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d(r_2) \tag{2.36}$$

Onde $v_H(r)$ é conhecido com potencial de Hartree, e

$$v_{XC}(r) \equiv \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho[r]} \tag{2.37}$$

Onde v_{XC} é o potencial de troca e correlação, escrito em termo em função da derivada funcional da energia, então se a energia de troca e correlação for determinada de forma exata, consequentemente conheceremos o potencial de troca e correlação, visto que, o potencial pode ser determinado através da derivada funcional da energia com respeito a densidade [51]. Logo podemos reescrever a equação (2.35) da seguinte forma:

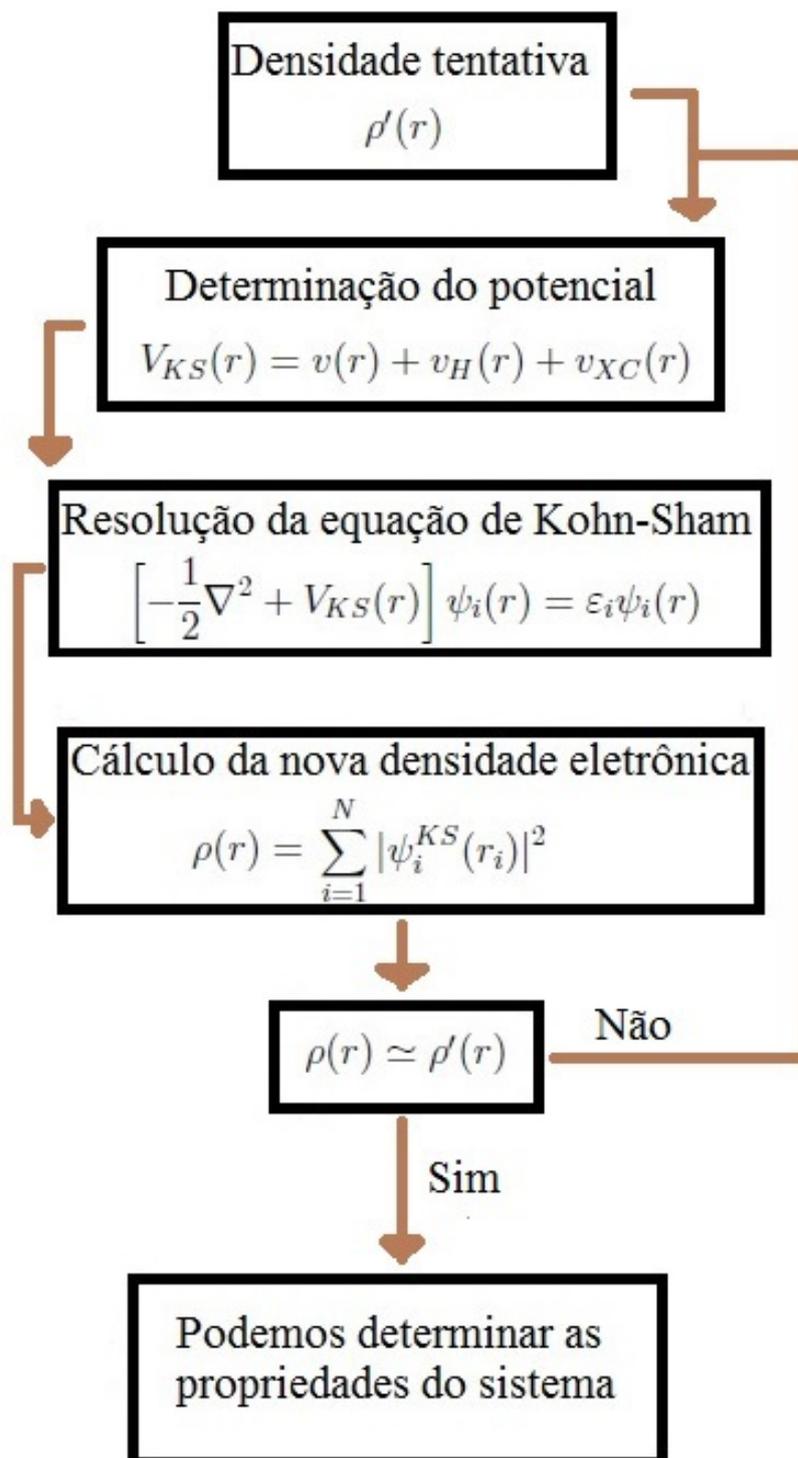
$$\frac{\delta E_0}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} + v(r) + v_H(r) + v_{XC}(r) \tag{2.38}$$

Ou seja

$$\left[\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS} \right] = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.39)$$

Conhecida como equação de Kohn-Sham, esta é uma equação de autovalor tipo Schrödinger para um sistema de partículas não-interagentes. Portanto, as equações de Kohn-Sham são resolvidas de maneira auto-consistente, uma vez que o potencial V_{KS} depende da densidade eletrônica como podemos observar na figura 2.1. No processo auto-consistente, assumimos inicialmente uma densidade eletrônica e calculamos o potencial efetivo para em seguida resolver a equação 2.39 e obter uma nova densidade. Uma vez iniciado esse ciclo auto-consistente, o programa irá repeti-lo inúmeras vezes até atingir o critério de convergência estabelecido pelo usuário.

Figura 2.1: Representação do ciclo auto-consistente para solução da equação de Kohn-Sham



No entanto, para obter os resultados favoráveis ao usar a DFT em conjunto com as equações de Kohn-Sham, é necessário a escolha apropriada para o potencial de troca e correlação.

Com isso, existem várias aproximações para esse termo, nas quais, podemos destacar duas que é bastante utilizada para fazer cálculos de estruturas, a aproximação do gradiente generalizado (do inglês, Generalization Gradient Approximation - GGA) e aproximação da densidade local (do inglês, Local Density Approximation) que será discutido a seguir.

2.1.3 Aproximação da Densidade Local- LDA

A aproximação da densidade local- LDA foi proposta por Kohn-Sham [45] e é uma das aproximações mais simples e mais utilizadas desde a formulação da DFT. Esta aproximação é válida para sistema em que ρ^e é extremamente lento, a energia $E_{EX}[\rho^e]$ é representada por:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho^e(r)] = \int \rho^e(r) \varepsilon_{XC}(\rho^e(r)) dr. \quad (2.40)$$

sendo ε_{XC}^{LDA} a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo, com densidade ρ^e . Na aproximação LDA essa energia contém dois termos, sendo o primeiro referente ao termo de troca $\varepsilon_X(\rho^e(r))$ e o segundo de correlação $\varepsilon_C(\rho^e(r))$ [52]

Na literatura podemos observar que grande maioria do autores buscaram encontrar uma parametrização para tais funcionais, que seja eficaz de moldar os problemas para que se obtivesse resultados mais próximos dos experimentais. Até que Perdew e Zunger [53] conseguiram parametrizar resultados numéricos feitos por simulação de Monte Carlo para um gás de elétrons homogêneo, que haviam sido publicado por Ceperley e Alderb [54]. Os resultados encontrados foram representados por uma fórmula analítica bastante simples:

$$\varepsilon_{XC}(\rho^e(r)) = \varepsilon_X(\rho^e(r)) + \varepsilon_C(\rho^e(r)), \quad (2.41)$$

onde

$$\varepsilon_X(\rho^e(r)) = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 \rho^e(r))^{1/3}. \quad (2.42)$$

Para a parte de correlação $\varepsilon_C(\rho^e(r))$, temos

$$\varepsilon_C(\rho^e(r)) = \begin{cases} -1432/(1 + 1.9529r_s^{1/2} + 0.3334r_s), & r_s \geq 1 \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020R_s \ln r_s & r_s < 1 \end{cases} \quad (2.43)$$

Como r_s se trata do raio de Wigner-Seitz, o mesmo foi inserido na aproximação usada no termo de correlação por meio das parametrizações já citadas, sendo utilizada com o intuito de diminuir o custo computacional, uma vez que r_s é compreendida como sendo a distância média de duas partículas (elétrons) no sistema auxiliar [42]. Assim,

$$\rho^e(r) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3} \quad (2.44)$$

No entanto, essa aproximação não é conveniente para se descrever sistemas reais, uma vez que nesse tipo de sistema a densidade eletrônica não é uniforme, ou seja, pode haver variação. Por outro lado, quando empregamos essa aproximação para cálculos da estrutura de banda e as energias totais em metais e isolantes obtemos resultados satisfatórios comparados com dados experimentais.

Uma aproximação bem semelhante ao LDA, que apresentar resultados mais confiáveis, é Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA)[44]. Essa aproximação é capaz de considerar a polarização de spin, permitindo a probabilidade de diferentes orbitais espaciais para elétrons que possuam spins diferentes [55].

A energia de correlação na aproximação LSDA é dada pela soma das densidades de spins (contribuições α e β) para respectivos estados *Up* e *Down*. Assim a energia de troca $E_X(\rho^e(r))$ é produzida a partir das contribuições dos elétrons que possuem o mesmo spin. Logo,3

$$E_X(\rho^e(r)) = E_X^\alpha[\rho_\alpha^e(r)] + E_X^\beta[\rho_\beta^e(r)]. \quad (2.45)$$

Assim,

$$E_C(\rho^e(r)) = E_C^{\alpha\alpha}[\rho_\alpha^e(r)] + E_C^{\beta\beta}[\rho_\beta^e(r)] + E_C^{\alpha\beta}[\rho_\alpha^e(r)\rho_\beta^e(r)]. \quad (2.46)$$

Observa-se que energia e o funcional também apresentará dependência dos dois spins ρ_α^e

e ρ_β^e , assim termos que:

$$E_X^{LSDA}(\rho^e(r)) = 2^{1/3} \left[-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int [\rho_\alpha^e(r)]^{4/3} [\rho_\beta^e(r)]^{4/3} dr \right] \quad (2.47)$$

e

$$\varepsilon_X^{LSDA}(\rho^e(r)) = 2^{1/3} \left[-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [\rho_\alpha^e + \rho_\beta^e]^{1/3} \right]. \quad (2.48)$$

2.1.4 Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA

A aproximação do gradiente generalizado- GGA foi publicada a primeira vez no ano de 1996 por John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof no artigo intitulado: Generalized Gradient Approximation Made Simple [56], utilizada quando o sistema a ser resolvido não tem densidade uniforme, com isso a utilização da aproximação LDA ou até mesmo a LSDA, é inviável para descrever as propriedades do sistema. Em sistema real podemos observar que é o que acontece [57], consideração básica é que o funcional de troca-correlação varie também com o gradiente da densidade eletrônica de forma que:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha^e(r), \rho_\beta^e(r)] = \int f_{XC}(\rho_\alpha^e(r), \rho_\beta^e(r), \nabla\rho_\alpha^e(r), \nabla\rho_\beta^e(r)) dr \quad (2.49)$$

Sendo que f_{XC} é uma função das densidades de spin $\rho_\alpha^e(r)$ *Up* e $\rho_\beta^e(r)$ *Down*, que representa o funcional de troca-correlação por elétron, Podemos reescrever o funcional de troca e correlação dividindo em duas as parcelas da seguinte forma

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.50)$$

Para se obter a densidade eletrônica do sistema, torna-se necessário o conhecimento da energia de troca e correlação E_{XC} , várias proposta baseado em dados experimentais que são conhecido com métodos semi-empíricos e teóricos que são baseados em cálculos de primeiros princípios. A seguir mostraremos as concepções dos funcionais mais utilizado atualmente[55]:

- Funcional de Perdew e Wang (1986), denominado por PW86 ou PWx86 [58];
- Funcional de Becke (1986), intitulado por B88, Bx88m Becke88 ou B [59];

- Funcional de Perdew e Wang (1991), nominado por PWx91[56, 60, 61];
- Funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (1996), titulado por PBE [53, 56];
- Funcional de Lee, Young e Parr (1988,1993), recebem o nome de LYP [62, 63].

A parametrização mais utilizada é PBE, onde mesmo leva em consideração uma função numérica semi local não-empírica, expressada da seguinte forma:

$$f_x(s) \equiv f_x^{PBE}(s),$$

assim,

$$f_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2/k}, \quad (2.51)$$

sendo $\mu = 0,21951$, e $k = 0,804$ e s é representado por $s = |\nabla\rho^e(r)|/2K_F\rho^e(r)$. Contudo a energia do termo de correlação E_C^{PBE} é determinada da seguinte maneira:

$$E_C^{PBE}[\rho_\alpha^e(r), \rho_\beta^e(r)] = \int \rho^e \left\{ \varepsilon_c(r_s, \varsigma) + H^{PBE}(r_s, \varsigma, t) \right\} dr, \quad (2.52)$$

Tal que

$$r_s = (3/4\pi\rho^e(r))^{1/3}, \quad (2.53)$$

Onde

$$\varsigma = (\rho_\alpha^e - \rho_\beta^e) / \rho^e, \quad (2.54)$$

Representa a polarização relativa dos spins.

$$t = |\nabla\rho^e(r)|/2K_s\phi\rho^e \quad (2.55)$$

é o gradiente adimensional da densidade eletrônica

$$k_s = (4k_f/\pi)^{1/2}, \quad (2.56)$$

é o número de onda de Thomas-Fermi

$$\phi = \frac{1}{2} \left[(1 + \varsigma)^{2/3} + (1 - \varsigma)^{2/3} \right] \quad (2.57)$$

é conhecido como fator de escala dos spins,

$$H^{PBE} = \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (2.58)$$

é uma função de correção para o gradiente da densidade, sendo

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left\{ -\varepsilon_C / \gamma \phi^3 \right\} - 1 \right]^{-1}, \quad (2.59)$$

Em que $\gamma = 0,031091$ e $\beta = 0,066725$, todos em unidades atômicas de Hartree.

2.2 Cristais

As propriedades dos materiais estão justamente correlacionado à forma em que os átomos estão ordenados, de tal forma que se houver periodicidade teremos à estrutura cristalina. Assim quando os átomos, íons ou moléculas possuem um arranjo geométrico bem definido na distribuição, intitulamos esse arranjo de cristal. Para descrevermos um cristal precisamos de alguns conhecimento mais básico, que vai nos fornecer informação do sistema. Assim da teoria cristalina termos que definição da célula unitária primitiva é conjunto de pontos ou posições atômicas, que pode realizar operações translações que consequentemente replicaremos o cristal. Um arranjo de pontos discretos no espaço que permanecem invariantes, independente da forma que são observados (rotações, reflexões e inversões), como uma rede de Bravais. Os pontos com vetores de posição R da rede de Bravais são da forma

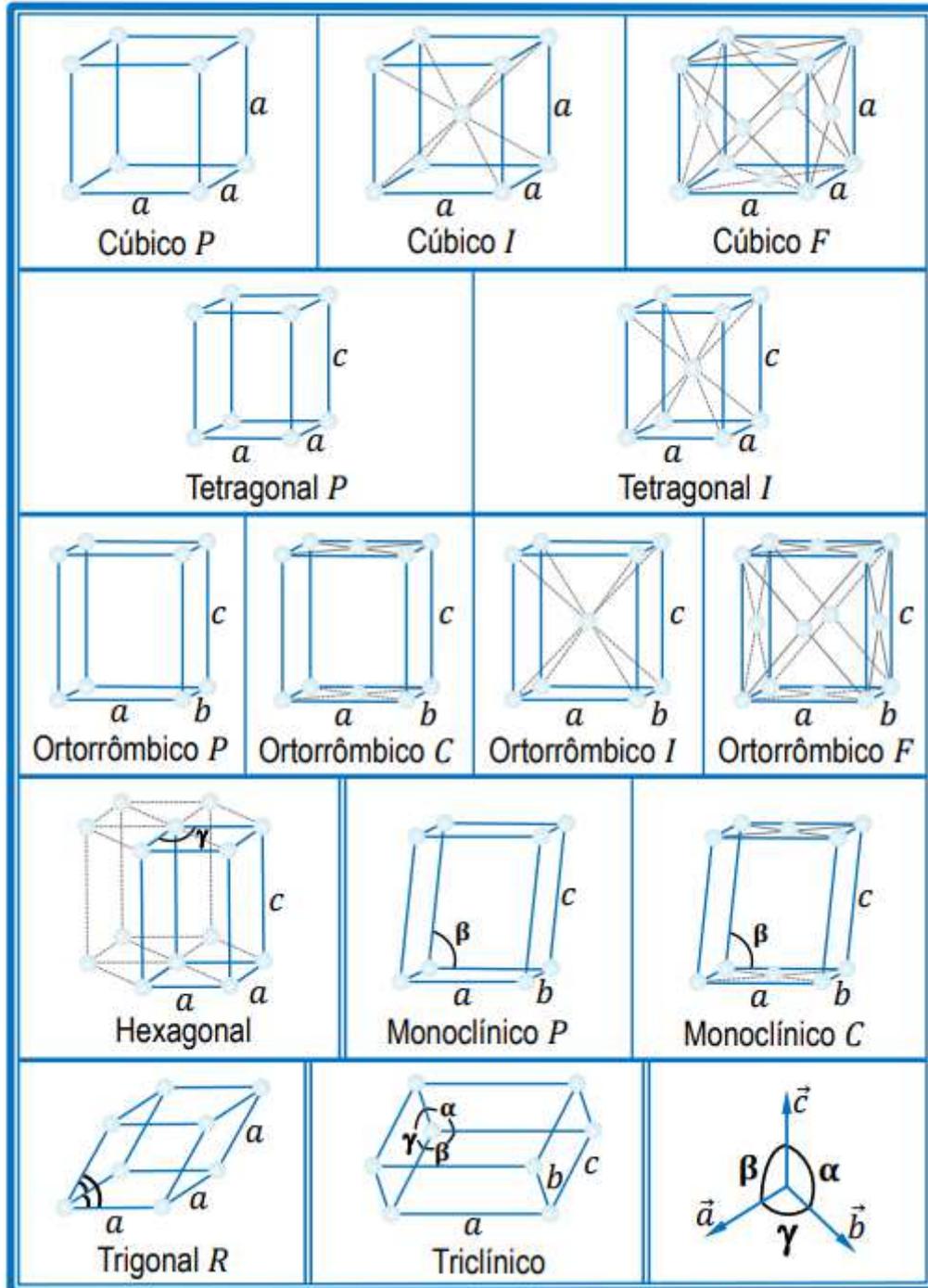
$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (2.60)$$

Onde n_1, n_2, n_3 são números inteiros, e $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ são vetores primitivos que não estejam todos no mesmo plano[64].

A célula primitiva é utilizada para extrair informações da rede cristalina, bem como sua simetria e de qual rede de Bravais é pertencente, pois a mesma nos fornece esclarecimentos geométrico formado por um conjunto de pontos que estão mais próximos daquele local do que

de qualquer outro ponto.

Figura 2.2: Categorização e organização dos 7 sistema cristalinos e 14 redes de Bravais.



Fonte: Física Do Estado Sólido [64]

Podemos observar as 14 rede de bravais existente, que por meio delas são definido o grupo espacial pertencente, obtido a parti do formato das 7 estrutura cristalina existente. Cada cristal possuem volume bem definido, expressado a parti dos vetores primitivos da rede de Bravais que é dado por:

$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (2.61)$$

No momento em que queremos realizar estudos envolvendo sistema cristalinos é mais pertinente utilizar o espaço recíproca para nossa investigação. A definição de rede recíproca é "O conjunto de todos os vetores de onda \vec{K} que produzem ondas planas com a periodicidade de determinada rede de Bravais"[64], de tal forma que qualquer conjunto de vetores primitivos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ na rede real, conduz ao conjunto de pontos no espaço recíproco. Assim podemos construir uma célula primitiva no espaço recíproco que é chamada de PRIMEIRA ZONA DE BRILLOUIN.

2.2.1 Teorema de Bloch

O teorema de Bloch descreve o movimento dos elétrons em um sistema periódico, tal abordagem leva em consideração problema quântico de muitos corpos, porem despreza a interação elétrons elétrons, de tal forma que termos uma distribuição eletrônica em um sistema periódico, portanto podemos considerar o nosso problema como sendo um problema mono-elétrônico sujeito a um potencial periódico, utilizando a equação de Schrödinger termos que

$$H\varphi = E\varphi \quad (2.62)$$

Onde nosso Hamiltoniano é dado:

$$H\varphi = \left(\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \varphi \quad (2.63)$$

O teorema de Bloch afirma que "Os autoestados do hamiltoniano monoelétrônico H , podem assumir a forma de um produto de uma onda plana por uma função periódica, cuja periodicidade é de uma rede de Bravais"[64]. Devido ao nosso problema ser periódico podemos reescreve U da seguinte forma

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.64)$$

Deste modo levando em consideração o que nos afirma o teorema de bloch podemos concluir que solução dos autoestados para equação de de Schrödinger para sistema cristalino é dado por:

$$\varphi_{nk}(\vec{r}) = e^{ikr} u_{nk}(\vec{r}) \quad (2.65)$$

onde

$$u_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{nk} \quad (2.66)$$

2.3 Pseudopotenciais

Essa teoria foi elaborada com intuito de tornar mais simples os cálculos da estrutura eletrônica. Sua hipótese física consiste no fato que é oportuno dividir os estados eletrônicos presentes nos átomos, em dois tipos: os de caroço e os de valência. Os estados de caroço são fortemente ligados e mais próximos aos núcleos, e permanecem quase imutável quando o átomo é colocado em diferentes ambientes, de tal forma, em que esse estado podem ser excluindo nos cálculos de estrutura eletrônica. Mas os estados de valência são responsáveis pelas ligações químicas. Com isso, a ideia, é substituir o forte potencial iônico e potencial causado pelos elétrons de caroço por um pseudo-potencial atuando em pseudo-funções de onda de valência [42, 65].

O mais interessante na teoria dos pseudopotenciais é a característica chamada de transferibilidade, ou seja, em diferentes ambientes, a forma que foi determinado o pseudo-potencial possa ser utilizado para os cálculos para entendimento da estrutura eletrônica nos átomos. Por isso, o pseudopotencial deve representar bem o comportamento dos elétrons fora da região de caroço [66, 67], Isto é

- (i) Os autovalores da valência do cálculo com todos os elétrons tem obrigação necessariamente de coincidir, de tal forma que:

$$\epsilon_l^{ps} = \epsilon_l^{real}. \quad (2.67)$$

- (ii) Consequentemente, as funções de onda reais e as pseudofunções de onda precisam ser equivalentes para distâncias superiores ao raio de corte r_{core} indicado, assim temos

$$\Psi_l^{ps}(r) = \Psi_l^{real}(r), \quad (2.68)$$

para o caso em que $r > r_{core}$. Dispomos que as derivadas Ψ_l^{ps} e Ψ_l^{real} devam ser idênticas no ponto em que $r = r_{core}$.

(iii) O valor obtido no cálculo da densidade de carga do de todos os elétrons e a da pseudodensidade, para cada estado da valência, são obrigatoriamente iguais dentro e fora da esfera de raio r_{core}

$$\int_0^{r^2} |\Psi^{ps}(r)|^2 dr = \int r^2 |\Psi^{real}(r)|^2 dr. \quad r > r_{core} \quad (2.69)$$

(iv) A taxa de variação logarítmica e a primeira derivada com relação a energia da função de onda do cálculo de todos os elétrons e da pseudofunção devem ser iguais para $r > r_{core}$, podemos escrever essa propriedade da seguinte forma:

$$2\pi \left[(r\Psi)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \Psi \right] = 4\pi \int_0^R \Psi^2 r^2 dr. \quad (2.70)$$

Desta forma construindo uma pseudo-função, seguindo as regras imposta acima, criaremos um pseudopotencial através de inversão da equação de Kohn-Sham (2.39)

$$V^{ps} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\Psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r\Psi_l^{ps}] \quad (2.71)$$

Os pseudopotenciais que seguem tais propriedades são nomeados de pseudopotenciais de primeiros princípios de norma conservada. É fundamental escolher uma configuração atômica que seja útil para parâmetro na realização dos cálculo atômico *ab-initio*, assim como queremos resultados auto-consistente, podemos reescrever a equação de Konh-Sham radial da seguinte forma:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] r\Psi_l = \epsilon_l r\Psi_l, \quad (2.72)$$

onde $V(r) = -\frac{Z}{r} + V_{Hartree} + V_{XC}$, é dado pela soma do potencial iônico, de Hartree e o potencial de troca-correlação utilizados na aproximação GGA. Podemos dividir pseudopotencial iônico em duas partes, contribuição coulombiana chamada da parte local, e outra parte semi-local, de curto alcance e dependente do valor de l , assim termos que

$$\hat{V}_{ion}^{ps} = V_{ion,local}^{ps}(r) + V_{sl}(r) \quad (2.73)$$

Para o caso em que $r > r_{core}$, a parte local $V_{ion,local}^{ps} \rightarrow -Z_{valencia}/r$ para $r \rightarrow \infty$. O termo correspondente a parte semi-local $V_{sl}(r) = \sum_l V_{sem,l}ll$, terá que ser truncada para um

certo valor de l , que garanta a reprodução do espalhamento atômico. Utilizando os métodos apresentados por Kleinman-Bylander [68, 69], podemos transformar o potencial semi-local em um não-local,

$$V_{nao-local,l}^{KB}(r) = \frac{V_{sl}(r)\Psi_l^{ps}(r)\Psi_l^{ps}(r)V_{sl}(r)}{\Psi_l^{ps}(r)V_{sl}(r)\Psi_l^{ps}(r)} \quad (2.74)$$

A pseudo-função de onda de referência $\Psi_l^{ps}(r)$, possui o momento angular no qual o pseudopotencial havia sido resolvido. Já o termo correspondente ao semi-local na equação acima, garante menos tempo e custo computacional na realização de seus cálculos.

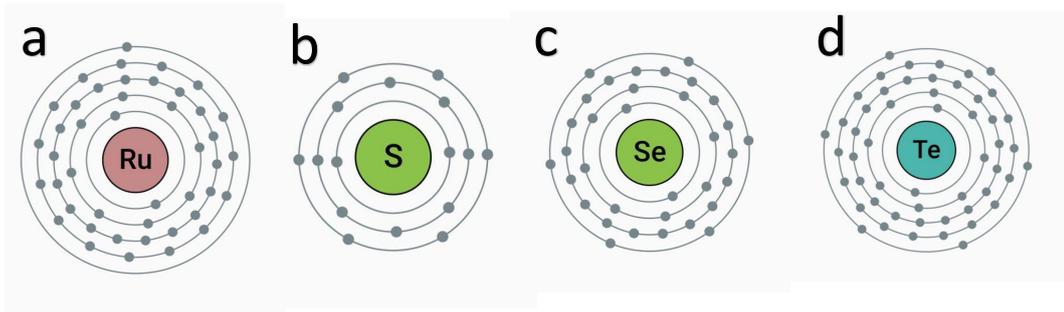
Resultados e Discussão

Neste capítulo abordaremos as propriedades eletrônicas, vibracionais, termodinâmicas e ópticas obtidas no estudo da estrutura cristalina RuX_2 ($X= S, Se$ e Te). Os resultados foram alcançados através de cálculos *ab initio*, obtidos através do formalismo da DFT, utilizando as aproximações GGA-PBE e LDA-CAPZ. O software CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package)[70] foi utilizado para realização dos cálculos teóricos e obtenção das otimizações das geometrias e dos parâmetros da estrutura cristalina. O mesmo foi igualmente utilizado para obter informações a respeito da estabilidade das estruturas, bem como a realização de cálculos das propriedades tais como: estrutura de banda e densidade de estado total, propriedades ópticas (absorção óptica e a função dielétrica), e posteriormente as propriedades vibracionais da rede cristalina.

A estrutura cristalina é composta por 12 átomos em sua célula unitária, cujo grupo espacial é $P\bar{a}3$ (205) de simetria cúbica. Os parâmetros experimentais da rede cristalina (ângulos) para RuS_2 são $a=b=c= 5.610 \text{ \AA}$, $RuSe_2$ são $a=b=c= 5.933 \text{ \AA}$ e para $RuTe_2$ são $a=b=c= 6.390 \text{ \AA}$ ($\alpha = \beta = \gamma = 90$), fornecendo um volume unitário para a célula igual a $173,74 \text{ \AA}^3$ [30]. Para representar os orbitais de Kohn-Sham usamos um pseudopotencial baseado em ondas planas com uma energia de corte de 700 eV. No topo da primeira zona de Brillouin foi efetuada a integração por meio de uma amostragem de k-pontos de Monkhorst-Pack[71] $7 \times 7 \times 1$, para garantir a qualidade e convergência da estrutura eletrônica. Para atingir a otimização das posições atômicas internas, deixamos que os parâmetros de rede pudessem variar de posição, para que se obtivesse a minimização total de energia para as células unitárias da estrutura RuX_2 ($X= S, Se$

e Te). Podemos observar na figura 3.1 a configuração eletrônica do metal de transição e dos calcogênios, e a representação dos elétrons na camada de valência.

Figura 3.1: Esquema ilustrativo da distribuição eletrônica por camadas: para o metal de transição: a. Rutênio (Ru); e para os calcogênios: b. Enxofre (S), c. Selênio (Se) d e. Telúrio (Te), onde na parte superior direita temos o número de elétrons por camada.

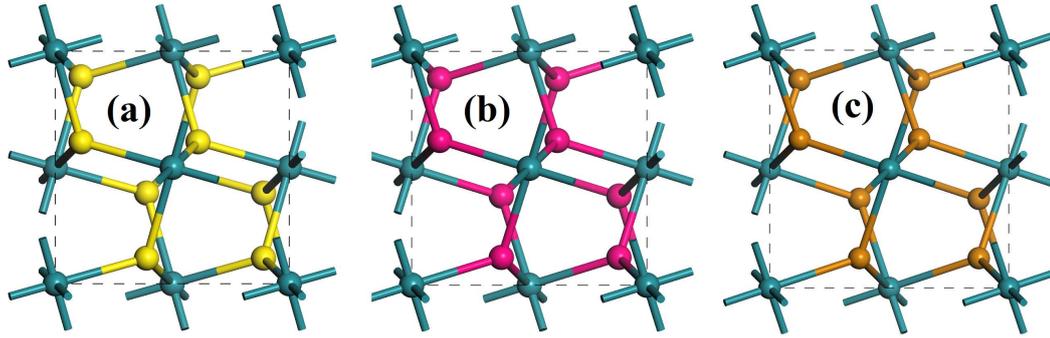


Fonte: Domínio público

3.1 Otimização da Geometria

Os parâmetros de convergência para todas as otimizações geométricas das células unitárias foram: variação total de energia menor que $2,0 \times 10^{-5}$ eV, força máxima menor que 0,05 eV/Å, componente máximo de tensão menor que 0,1 GPA, e deslocamento máximo menor que $2,0 \times 10^{-2}$ Å. A tolerância utilizada para a convergência foi de 3 steps, e o método de otimização utilizado foi o minimizador BFGS [72], que tenta encontrar o mínimo de energia no lugar do ponto zero de tensão, uma vez que o primeiro é mais significativo em tais circunstâncias. A qualidade do conjunto base é mantida fixa, enquanto o volume da célula unitária sofre alterações. Com a obtenção da célula unitária e das posições atômicas para as diferentes combinações RuX_2 (X= S, Se e Te) as estruturas de bandas e as densidades de estado total foram obtidas para as células unitárias otimizadas. A absorção óptica e a função dielétrica complexa de cada estrutura, foram estimadas, considerando uma luz polarizada emitida em uma amostra policristalina.

Figura 3.2: Representação da célula unitária (RuX_2 com $X = S, Se, Te$), (a) RuS_2 , (b) $RuSe_2$ e (c) $RuTe_2$



Fonte: Fonte Própria

Após obtermos a configuração estrutural de menor energia, examinamos o comprimento de ligação entre o átomo de calcogênio e o átomo de metal de transição, d_{MX} , vistos na figura 3.1 na espessura da monocamada, que seria correspondente a distância entre os átomos de calcogênio, ambos medidos em Å. Na tabela 3.1, vemos os valores obtidos e comparados com valores encontrados na literatura.

Tabela 3.1: Parâmetros de rede a, b e c e os ângulos α , β e γ da célula unitária RuX_2 . Valores obtidos após a otimização geométrica. Fonte: própria

	a = b = c (Å)	a = b = c \AA	d_{M-X} \AA
RuS_2	Ref.[30]	5.610	2.352
	LDA-CAPZ	5.580	2.343
	GGA-PBE	5.580	2.343
$RuSe_2$	Ref.[30]	5.9330	2.471
	LDA-CAPZ	5.9331	2.487
	GGA-PBE	5.9333	2.487
$RuTe_2$	Ref.[30]	6.39064	2.648
	LDA-CAPZ	6.391	2.659
	GGA-PBE	6.391	2.659

3.2 Propriedades Eletrônicas

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para a estrutura eletrônica de alguns TMD que apresentam um comportamento semicondutor. Vale apenas ressaltar que, semicondutores são sólidos nos quais estão à uma temperatura zero absoluto os elétrons ocupam todos os estados disponíveis na banda de valência. De tal forma que, a condutividade é ocasionada pela excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Além disso, a quantidade de energia necessária para promover um elétron de um estado de menor energia para um estado de maior energia è o que determina se um sólido será um condutor, semicondutor ou

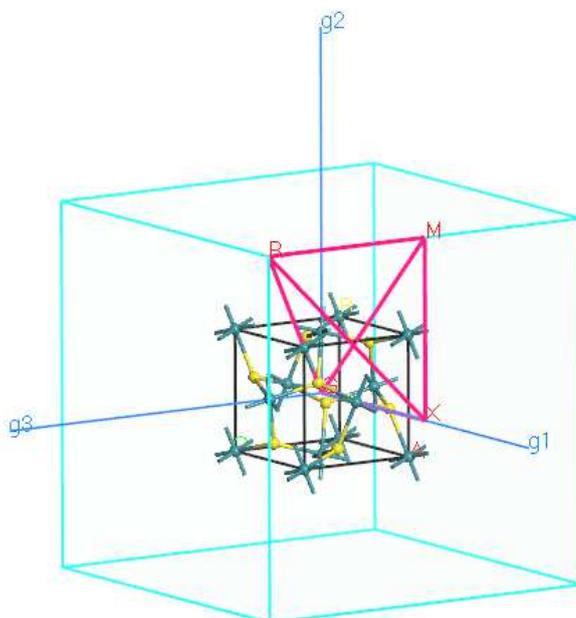
isolante.

Sabemos que a teoria física para o estado sólido, apresenta alguns modelos teóricos para descrever o comportamento da matéria usando teoria de bandas. Essa teoria é usada para descrever os estados de elétrons em materiais sólidos, onde o comportamento de um elétron em um sólido está correlacionado a atuação de todas as outras partículas ao seu redor. As faixas de energias permitidas dos elétrons em um sólido são chamadas de bandas permitidas. Apesar disso existem alguns valores da energia o qual os elétrons não podem assumir, chamada de bandas proibidas.

Sendo assim para compreender o comportamento eletrônico de nosso sistema, calculamos as estruturas de bandas e densidade de estados (DOS - do inglês Density of States). As estruturas de bandas descrevem os níveis de energia mais prováveis que os elétrons podem ocupar. A análise é realizada observando as bandas de energia em relação aos pontos de alta simetria na primeira ZB.

Os pontos de alta simetria utilizados estão na seguinte sequência: Γ (0.000, 0.000, 0.000), X (0.500, 0.000, 0.000), M (0.500, 0.500, 0.000), Γ (0.000, 0.000, 0.000), R (0.500, 0.500, 0.500), X (0.500, 0.000, 0.000)| M (0.500, 0.500, 0.000), R (0.500, 0.500, 0.500). Esse caminho foi utilizado em todas as estruturas RuX_2 (X= S, Se, Te) calculadas neste capítulo. Podemos ver na figura abaixo a ilustração dos pontos de alta-simetria ao longo da primeira ZB.

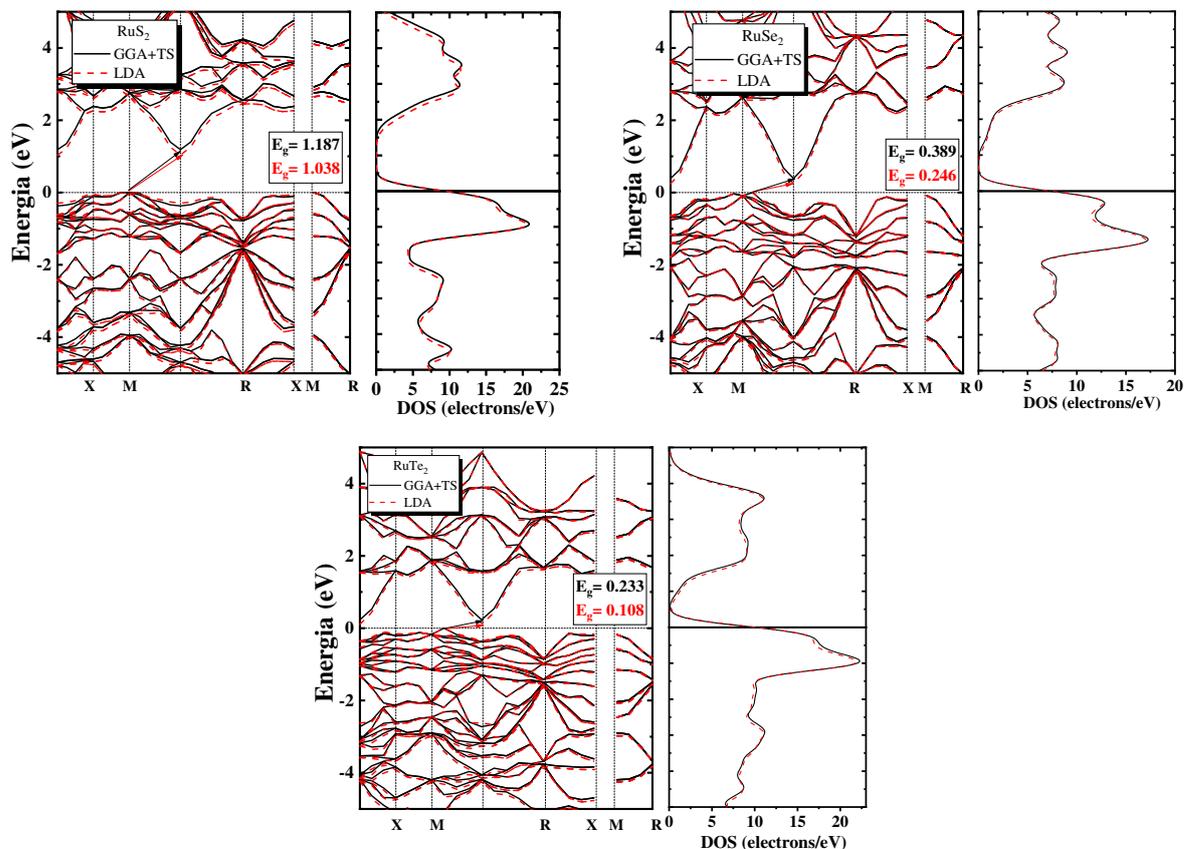
Figura 3.3: Representação da Zona de Brillouin gerada para as estruturas cristalinas RuX_2 ($X= S, Se$ e Te), onde as linhas rosas mostram o caminho escolhido entre os pontos de auto-simetria dos sistemas



Fonte: Produção da pesquisa

As propriedades elétricas do material está correlacionada a sua estrutura de banda. Essas estruturas de bandas descrevem as faixas de energia que os elétrons podem ou não ocupar (Bandas proibidas, Bandas Permitidas e Gap). Os gráficos das estruturas de bandas e das densidades de estados são mostrados na fig. 3.3 obtidos na abordagem GGA-PBE+TS e LDA-CAPZ. Para uma melhor compreensão dos diferentes sistemas RuX_2 ($X= S, Se$ e Te), na abordagem GGA-PBE+TS usamos (linhas pretas) e para LDA-CAPZ (linhas pontilhadas vermelhas), para os pontos de alta simetria (linhas pretas verticais pontilhadas) e para o nível de Fermi (linha preta horizontal). Ainda na Fig. 3.3, temos o eixo da energia que vai de -5 eV à 5 eV, sendo que o nível de energia de Fermi é definido como zero. Além disso, temos a densidade de estados total, onde seu eixo horizontal vai de 0 à 25 (elétrons/eV), formando em média um conjunto de (12) bandas de valência de -5 eV a 0 eV e um conjunto de (12) bandas de condução de 0 eV a 5 eV.

Figura 3.4: Estrutura completa da banda de Kohn-Sham e a densidade de estados (DOS) para a estrutura do tipo RuX_2 usando as aproximações: LDA-CAPZ (pontilhado) e GGA-PBE+TS (sólido).



Fonte: Produção da pesquisa

Analisando os resultados obtidos para a estrutura de Banda da Fig.3.3 notamos que ambos os materiais apresentam características semelhantes aos materiais semicondutores. Para ambas as parcelas, as auto-energias LDA são menores para as bandas de condução (CB) e aproximadamente o mesmo valor para as bandas de valência (VB) em ponto M, resultando em menores intervalos de banda LDA em comparação com o GGA. O máximo da banda de valência ocorre no ponto M no espaço recíproco e o mínimo da banda de condução ambas estruturas no ponto Γ . Ainda podemos notar que existe uma quantidade menor de energia do LDA, quando comparado ao GGA, necessária para que o elétron efetue a transição eletrônica.

A Densidade de Estados do inglês (*Density of States- DOS*) descreve o número de estados por intervalo de energia e é um fator que completa os resultados obtidos na estrutura de banda. Observando as curvas do DOS na Fig. 3.3, podemos ver que os estados da LDA são reduzidos em relação ao cálculo do GGA, na região sob energia no nível de Fermi.

3.3 Propriedades Vibracionais

Após o processo de otimização das estruturas, realizamos os cálculos da teoria da perturbação do funcional da densidade (DFPT), onde o foco principal é verificar a estabilidade do material e suas dinâmicas estruturais. Assim calculamos as frequências dos fônons ao longo das principais direções de simetria da BZ usando o programa do CASTEP. Esses cálculos foram realizados usando (5x5x1) RuX_2 . Os valores reais das frequências do modo fônons em todo o BZ são considerados a estabilidade das estruturas. A seguir, apresentamos os ramos fônicos calculados para ambas aproximações GGA e LDA.

Os limites de convergência foram: tolerância total à convergência de energia menor que 5×10^{-6} eV / átomo, força iônica máxima menor que 10^{-2} eV / Å, tolerância máxima de deslocamento iônico de 5×10^{-4} Å, e componente de tensão máxima menor que 2×10^{-2} GPa. Para os cálculos de campo autoconsistentes, os critérios de convergência levaram em consideração uma variação total de energia por átomo menor que 5×10^{-7} eV. As propriedades do fônons foram estudadas por meio da aproximação harmônica implementada no código CASTEP[70]. No CASTEP, a vibração da rede é descrita pelo tensor:

$$D_{\mu\nu}(R - R') = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial u_\mu(R) \partial u_\nu(R')} \right]_{u=0} \quad (3.1)$$

Onde u e E representam deslocamento e energia total de um determinado átomo, respectivamente.

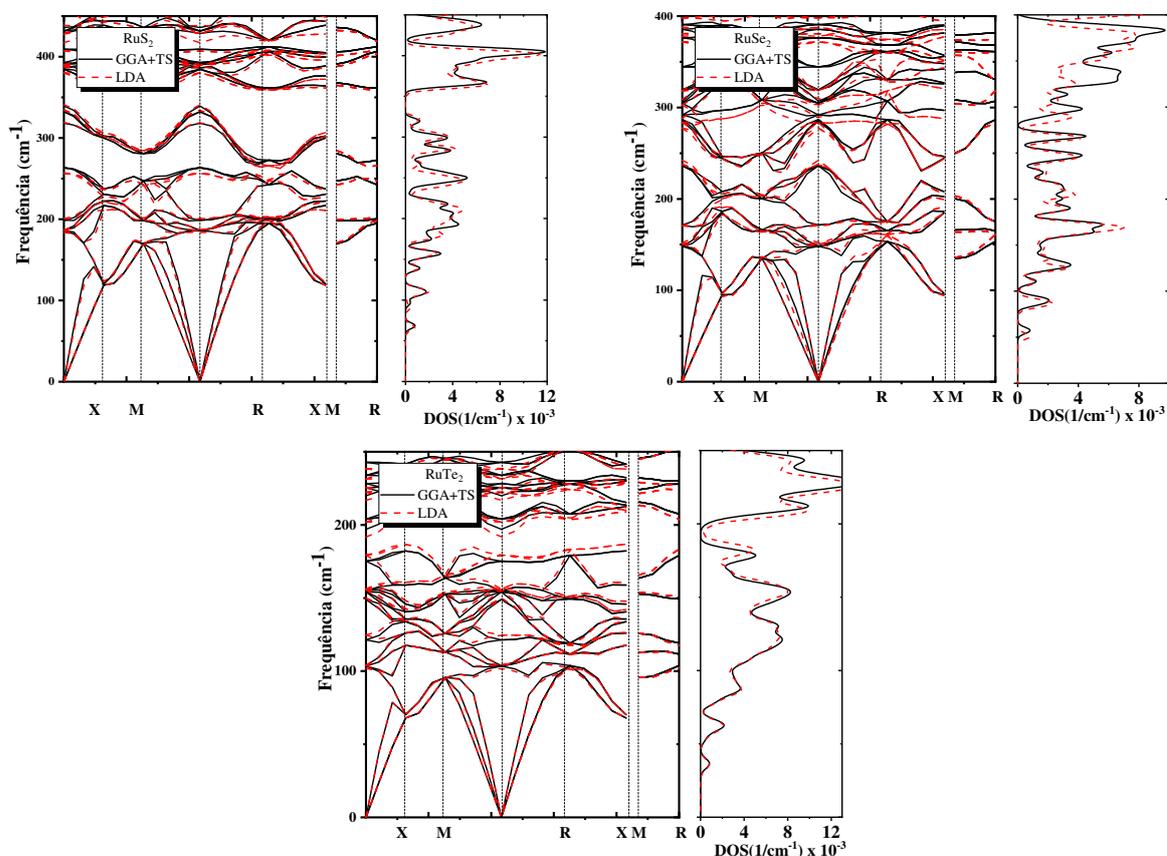
Sendo assim, a densidade dos fônons dos estados da banda n pode ser obtida como:

$$N_n(\omega) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta[\omega - \omega_n(k)] \quad (3.2)$$

sendo que $\omega(k)$ representa a dispersão da banda n . Vale ressaltar que $N_n(\omega)$ é obtido na zona de Brillouin.

As curvas de dispersão do fônons ao longo de alguns pontos de alta simetria na zona de Brillouin (painel esquerdo) e a densidade total do modo de estados do fônons (painel direito) para RuX_2 estão resumidas na figura 3.4

Figura 3.5: As curvas de dispersão do fônon (painel esquerdo) e a densidade dos estados dos fônons (DOS)/cm⁻¹ (painel direito) das estruturas RuX₂ (preto: linha sólida GGA-PBE) e (vermelho: linha de ponto LDA-CAPZ) na faixa de frequência de 0 a 500 cm⁻¹.



Fonte: Produção da pesquisa

Podemos observar que para o caso RuS₂ na faixa de frequência de -50 a 500 cm⁻¹, para RuSe₂ temos uma variação de -50 a 450 cm⁻¹, para RuTe₂ mostrando a faixa de frequência de -50 a 300 cm⁻¹. Notamos ainda que ambas estruturas do fônons é estável, pois em toda a zona de Brillouin todas as frequências do fônons são positivas. Ainda na figura 3.5, apresentamos a densidade de fônons, onde seu eixo horizontal vai de 0 a 12 para RuS₂, de 0 a 10 para RuSe₂ e de 0 a 14 RuTe₂ (1/cm¹) 10³

Observamos que para o sistema RuS₂ (linhas vermelhas para o espectro de fônons para aproximação LDA e linhas pretas para aproximação GGA+TS), possui a contribuição de três ramos acústicos (bandas que são nulas no ponto Γ), algo análogo acontece para as outras estruturas cristalinas do tipo RuSe₂ e RuTe₂. Na densidade de estados de fônons do sistema RuX₂, figura 3.5, observamos que os picos da DOS estão claramente relacionadas ao espectro de fônons à sua esquerda para o sistema investigado.

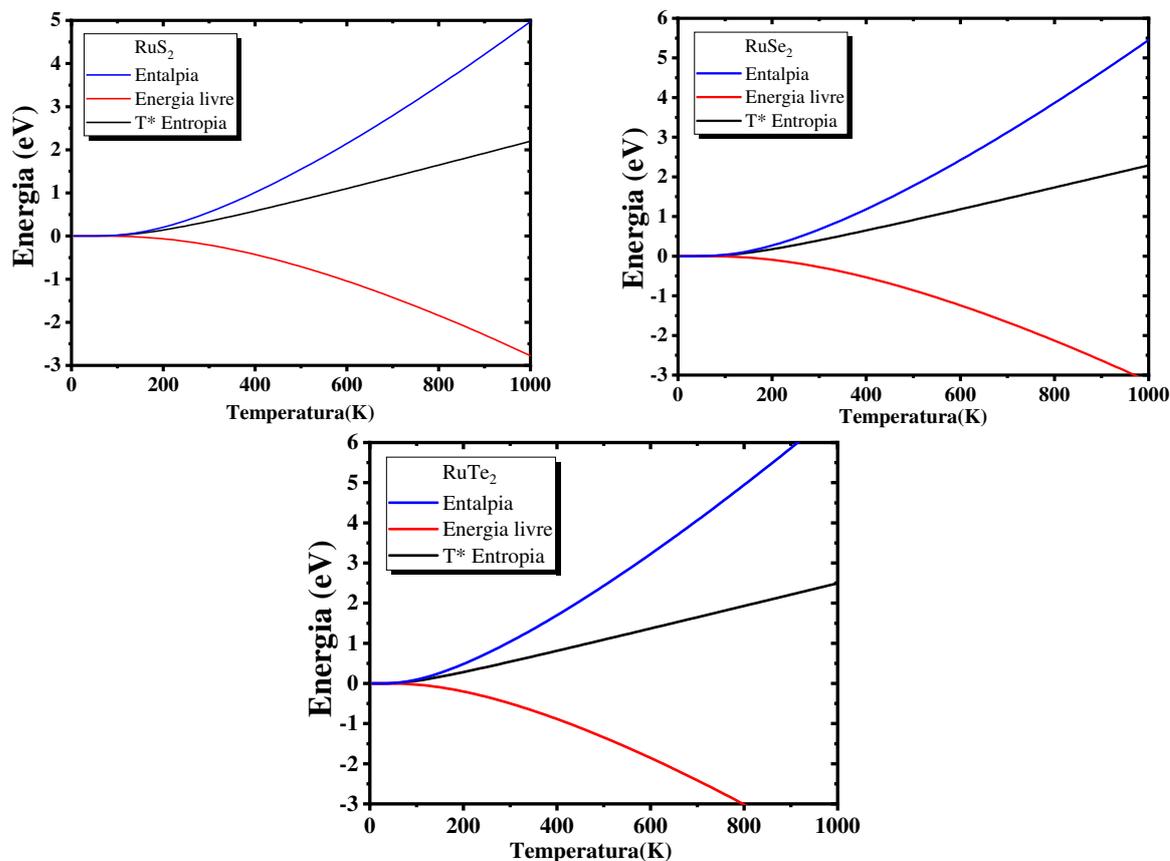
3.4 Propriedades Térmicas

As propriedades termodinâmicas dos materiais estão precisamente correlacionado com vibrações da rede cristalina, não apenas produzindo uma direção do comportamento mas também detêm informações essenciais, características importantes para possíveis aplicações tecnológicas.

As descrições das propriedades dos sistemas analisados podem ser realizadas através de alguns potenciais termodinâmicos. Posto isso, a estabilidade de nossos sistemas também é verificada pelos potenciais termodinâmicos, onde calculamos a Entalpia (H), Energia Livre (G) e $T \cdot S$ (Temperatura x Entropia), de tal forma que $T \cdot S = UF$ (U é a energia interna e F é a energia livre de Helmholtz). Obtivemos também a capacidade térmica a volume constante (C_v) e a temperatura de Debye (θ_D)

Preferimos usar $T \cdot S(T)$ ao invés de S(T) enfatizamos a contribuição dos potenciais termodinâmicos. A expansão térmica desempenha um papel importante em um gás, menos em um líquido, muito menos em um sólido, pois estamos lidando com sólidos; em nossos cálculos, não consideramos expansão térmica.

Figura 3.6: Entalpia, Energia Livre e Temperatura·Entropia da RuX_2 : Em azul temos a entalpia , em vermelho a energia livre e em preto temos a $T \cdot S$.



Fonte: Produção da pesquisa

Na Figura 3.5 mostramos os perfis das entalpias, energias livres e temperaturas multiplicadas pelo termo de entropias dos potenciais termodinâmicos calculados para a estrutura cristalina do tipo RuX_2 , com finalidade de comparação. Pode-se observar que a entalpia (linhas azuis) tem um comportamento quase linear para RuS_2 e $RuSe_2$, logo para estrutura do tipo $RuTe_2$ assume valores mais altos de energia em função da temperatura. A energia livre (linhas vermelhas) diminui mais rapidamente, até 200 K, à medida que a temperatura aumenta para ambas estruturas. O termo $T \cdot S$ (linhas azuis), aumenta exponencialmente em função da temperatura para ambas estruturas cristalinas. Além disso, analisando a entropia e a entalpia para cada estrutura, podemos concluir que o processo de síntese para duas fases é espontâneo.

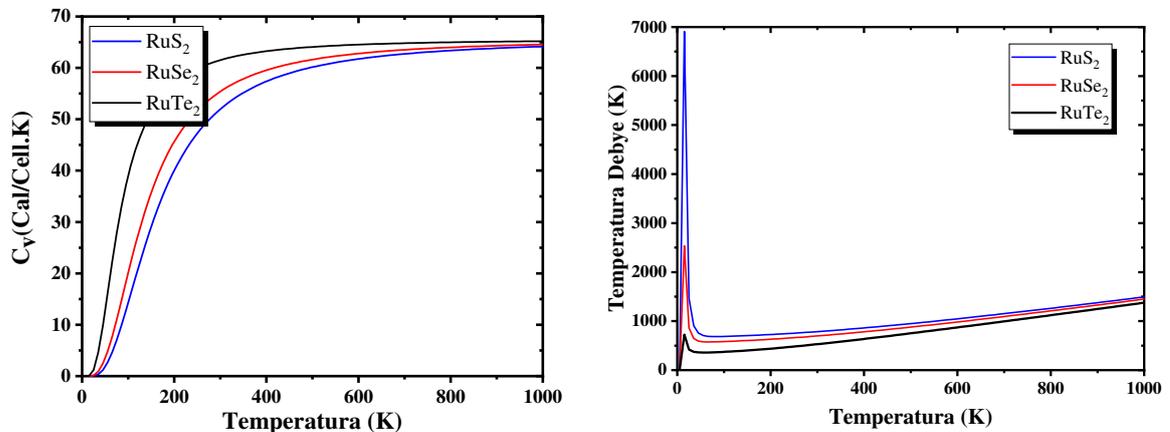
No sistema RuS_2 , figura 3.6, temos que, a energia livre diminui com o aumento da temperatura, atingindo $\approx -2,8$ eV quando a temperatura atinge seu valor máximo. A entalpia aumenta com o aumento da temperatura alcançando o valor $\approx 4,8$ eV de forma que $T \cdot S$ também cresce quando a temperatura aumenta, atingindo um valor de $\approx 2,3$. Estes resultados mostram que os sistemas se formaram espontaneamente (processo exergônico).

Para os sistemas $RuSe_2$ e $RuTe_2$ temos o mesmo comportamento que RuS_2 , onde os potenciais seguem para níveis mais altos à medida que aumenta a temperatura da super-célula. E o valor da entalpia decresce atingindo o valor de $\approx 5,5$ eV Para a $RuSe_2$, e a energia livre com o valor $\approx -3,2$ eV e $\approx 2,4$ eV e para TxS, quando a temperatura atinge 1000 temos um valor K.

Na figura 3.6, temos o sistema $RuTe_2$, localizado abaixo dos outros sistemas, onde os potenciais continuam a seguir o mesmo comportamento dos sistemas anteriores, apresentando uma energia livre de $\approx -4,3$ eV, entalpia $\approx 2,5$ eV e a TxS chega a 7 eV quando a temperatura é 1000 K. Como observamos, os nossos sistemas possuem uma entalpia positiva, dando indícios que os processos envolvidos são endotérmicos.

A temperatura de Debye é um parâmetro que serve para assegurar o quanto o material é rígido e sem flexibilidade. Assim, quanto maior for a temperatura de Debye do material, mais fortemente ligados os átomos da rede estarão, o que conseqüentemente implica na diminuição da vibração térmica entre os átomos envolvidos. Na figura abaixo temos a capacidade térmica e a temperatura de Debye dos sistemas investigados.

Figura 3.7: Capacidade térmica á volume constante (escala da esquerda) e temperatura de Debye (escala da direita) em função da temperatura (K) dos sistemas.



Fonte: Produção da pesquisa

A capacidade térmica de um corpo é definido como uma grandeza que quantifica a razão entre a quantidade de calor recebido pelo corpo e a variação da temperatura. No lado esquerdo do eixo y temos capacidade térmica variando de 0 cal/célula.K a 70 cal/célula.K e no lado direito do eixo y temos a temperatura de Debye que varia de 0 K a 7000 K. Por fim, no eixo x temos a temperatura variando de 0 K a 1000 K.

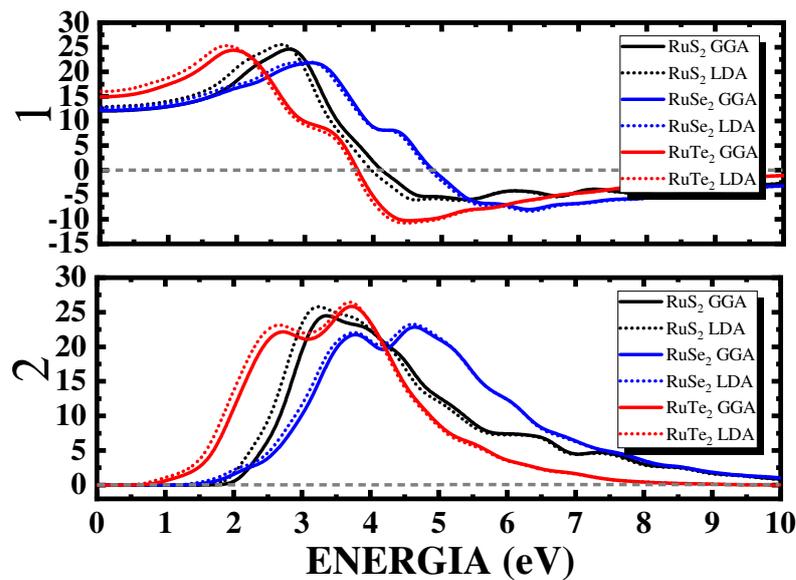
Analisando o quadro da do lado direito onde a capacidade térmica dos sistemas inves-

tigado, podemos perceber que ao longo que a temperatura atinge seu ponto máximo o sistema. Observando o quadro da esquerda onde expõe θ_D podemos observar que o sistema RuS_2 , os átomos estão mais fortemente ligados do que $RuSe_2$ e $RuTe_2$ pois temos um valor maior para temperatura de Debye. Assim consequentemente a estrutura cristalina do tipo RuS_2 terá menor vibração térmica do que as outras estruturas.

3.5 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas pode ser identificadas através das estimativas da parte real $\epsilon_1(\omega)$ e da parte imaginária $\epsilon_2(\omega)$ da função dielétrica complexa em função da energia (eV). Para realização destes cálculos, consideramos uma luz incidente polarizada em uma amostra policristalina (POLY), utilizando os funcionais GGA-PBE e LDA-CAPZ.

Figura 3.8: (ϵ_1) são as partes reais e (ϵ_2) correspondem as partes imaginárias da função dielétrica das estruturas RuX_2 . As curvas são mostradas para a luz incidente polarizada em uma amostra policristalina (POLY). O cálculo foi feito a partir do funcional GGA-PBE e LDA-CAPZ.



Fonte: Produção da pesquisa

Para a Fig.3.8, percebemos que a constante dielétrica estática eletrônica ϵ_0 , depende diretamente da forma material e seu valor pode ser modificado dependendo do funcional utilizado. Nesta mesma figura temos a parte real da função dielétrica ϵ_1 , obtivemos o valor de ϵ_0 para todas as estruturas do tipo RuX_2 usando os funcionais GGA-PBE e LDA-CAPZ, onde alcançamos os valores mais intensos em $\epsilon_0 = 12,20$ e $\epsilon_0 = 13,14$ para RuS_2 GGA-PBE e LDA-CAPZ. Para a estrutura do tipo $RuSe_2$ $\epsilon_0 = 12,30$ e $\epsilon_0 = 12,07$ e para a estrutura $RuTe_2$ temos os seguintes

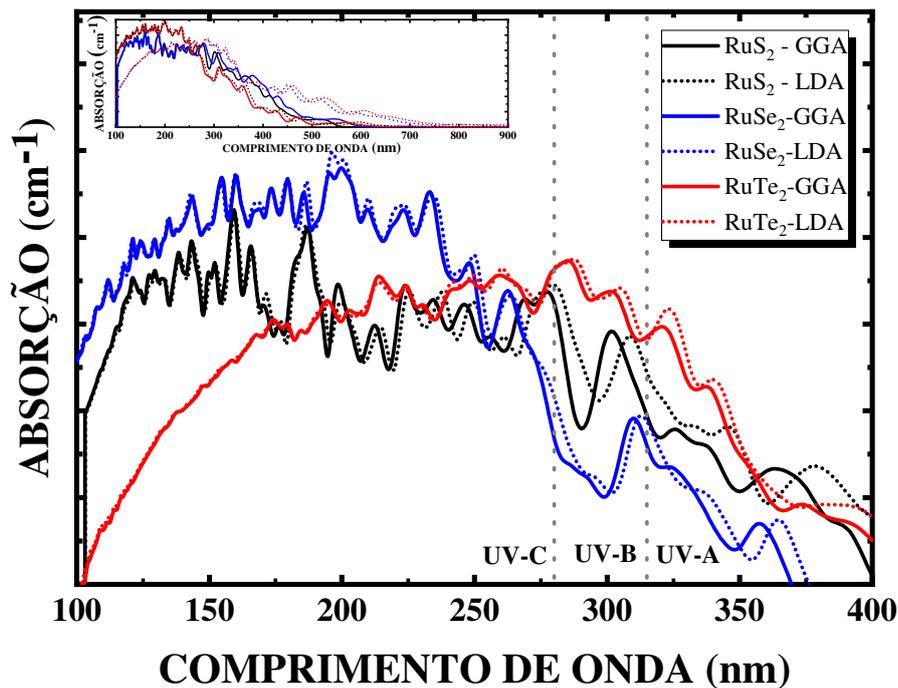
valores para os dois funcionais $\epsilon_0 = 15,70$ e $\epsilon_0 = 16,840$. O maior valor obtido alcançado foi $\epsilon_0 = 16,84$ para a estrutura $RuTe_2$ usando o funcional LDA-CAPZ, já o menor valor identificado encontrou-se para estrutura $RuSe_2$ $\epsilon_0 = 12,07$ usando o funcional GGA-PBE.

Comparando os resultados obtidos entre as estruturas, notamos que $\epsilon_1(\omega)$ assume valores mais elevados na estrutura $RuTe_2$ em relação RuS_2 e $RuSe_2$. Esse valor maior para estrutura $RuTe_2$ nos leva a conclusão que este material tem maior capacidade de polarização do que os outros materiais considerados nesse trabalho.

Sabendo que a parte imaginária da função dielétrica está associada a condutividade, e consequentemente a absorção óptica no meio material, podemos analisar a Fig.3.8 e comparar o comportamento da absorção óptica entre os materiais escolhidos nesse trabalho.

A absorção óptica pode ser utilizada nas investigação físico-química e biológicas para vários sistemas. O espectro de absorção óptica nos permite verificar em qual faixa a radiação está sendo absorvida pelo meio. Sendo assim, podemos notar a presença ou não de substancias no sistema. Essa propriedade física depende literalmente da estrutura do material e é uma característica essencial para cada substância química. Na figura abaixo podemos observar o espectro de absorção quando a luz polarizada policristalina incide nos materiais do tipo RuX_2 .

Figura 3.9: Absorção óptica para estrutura do tipo RuX_2 com (X= S, Se e Te) próximos aos gap de energia quando a luz incidente é policristalina para ambos funcionais de troca-correlação GGA-PBE e LDA-CAPZ. A absorção máxima ocorre no ultravioleta.



Fonte: Produção da pesquisa

Ao analisarmos a Fig.3.9, notamos que os picos de absorção ópticas são mais intensos para o sistema $RuSe_2$, tanto para a aproximação GGA-PBE quanto para LDA-CAPZ localizado numa faixa aproximadamente 159,41 nm. Os demais sistemas apresentam picos menores, mas se encontram dentro da mesma faixa citada antes. Assim, temos que, o espectro de absorção óptica para o sistema do tipo RuX_2 não sofre influência entre as suas possíveis configurações, uma vez que observamos seus comportamentos semelhantes entre os sistemas do tipo RuX_2 . A faixa mais elevada, indica que a absorção óptica ocorre na faixa que corresponde ao ultravioleta.

Conclusão

Neste capítulo apresentaremos os principais resultados e conclusões obtidos nessa dissertação de mestrado, através de cálculos quânticos fundamentados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), sendo utilizada a aproximação GGA-PBE e LDA-CAPZ para os cálculos de otimização de geometria e as propriedades eletrônicas, vibracionais, térmicas e ópticos para os sistema do tipo RuX_2 com ($X= S, Se$ e Te). Onde utilizamos o módulo CASTEP, que faz uso da DFT, com o intuito de minimizar o tempo e custo computacional, usando do método do potencial total de ondas planas, e de Pseudopotenciais para representar o sistema.

Ao analisar a estrutura cristalina dos sistemas utilizados neste trabalho, percebemos que os materiais escolhidos possuem arranjo atômica estrutural cúbica, onde os átomos são arrançados em uma rede de Bravais FCC (Cúbica de Face Centrada). Observou-se que a distância entre os átomos do metal de transição Ru e X_2 (que representa calcogênio) tem uma variação de acordo com o calcogênio em sua composição, por exemplo: para o sistema RuS_2 d_{M-X} 2.343 Å, para $RuSe_2$ d_{M-X} 2.487 Å e para $RuTe_2$ d_{M-X} 2.659 Å, observamos que a ligação maior entre o metal de transição e calcogênio é para o sistema que contém o Te em sua composição e menor é para S , onde essa energia de ligação está estreitamente correlacionado com a distribuição eletrônica para os átomos.

Nas propriedades eletrônicas de estrutura (BS) de bandas e densidade de estados (DOS) vemos que os materiais que apresentam características semelhantes a de semicondutores, onde para RuS_2 encontramos os gaps indiretos de 1.187 eV para aproximação GGA-PBE e 1.038 eV LDA-CAPZ, para $RuSe_2$ 0.389 eV GGA-PBE e 0.246 LDA-CAPZ e para o sistema cristalino

$RuTe_2$ 0.233 eV e GGA-PBE e 0.108 eV, respectivamente, comportamento é visto na figura 3.4.

Com relação a estabilidade mecânica dos sistemas investigados, observamos através dos cálculos da dispersão de fônons e densidade de estado em sua composição, apenas valores positivos para as frequências de vibrações, onde podemos confirmar a possibilidade de sintetização dos materiais estudados. A formação dos nossos sistemas ocorre de forma espontânea, pois a energia livre converge para um valor negativo. Com relação a capacidade térmica e a temperatura de Debye, observamos que ambas crescem à medida que a temperatura aumenta, o que confirma a rigidez dos sistemas estudados.

Para as propriedades ópticas dos materiais estudados nesse trabalho, percebemos que a função dielétrica para as duas aproximações GGA-PBE e LDA-CAPZ para estrutura do tipo $RuTe_2$, em sua parte real, possui o valor mais intenso $\epsilon_0 = 15,700$ e $\epsilon_0 = 16,840$ para estrutura do tipo $RuSe_2$ encontramos o menor valor $\epsilon_0 = 12,070$. De maneira geral, constatamos que as estruturas $RuTe_2$, assumem valores mais altos se comparados com as estruturas RuS_2 e $RuSe_2$. Na absorção óptica, notamos que todas as estruturas absorvem no ultravioleta, uma vez que, seus picos mais intensos se encontram entre a faixa de 150 a 300 nm do espectro eletromagnético. Podemos concluir que, através da absorção óptica os cristais RuX_2 são estruturas invisíveis.

Como perspectiva ou uma extensão para este trabalho, pretendemos calcular as propriedades eletrônicas, vibracionais, térmicas e ópticas de heteroestruturas laterais e de empilhamento baseado em TMD do tipo semiconductor/semiconductor especificamente com a seguinte configuração $RuSe_2-RuS_2-RuSe_2$ e $RuTe_2-RuS_2-RuTe_2$, utilizando cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade. Os resultados alcançados, para heteroestruturas laterais ou de empilhamento serão comparados com os resultados já existentes (obtido neste trabalho) para o sistema isolado.

Referências Bibliográficas

- 1 FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. d. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009. Citado na página 1.
- 2 SILVA, M. A. T. d. A dignidade da pessoa humana como elemento estruturador para embasar as pesquisas e a criação de marcos regulatórios aos nanocosméticos. Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2013. Citado na página 2.
- 3 TRIVINHO-STRIXINO, F.; SANTOS, J.; SIKORA, M.; RÓZ, A. D.; LEITE, F.; FERREIRA, M.; JR, O. O. *Em Nanociência e Nanotecnologia: Princípios e aplicações*. [S.l.]: Da Róz, AL, 2015. Citado na página 2.
- 4 QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 27, n. 6, p. 1028–1029, 2004. Citado na página 2.
- 5 MELO, C. P. d.; PIMENTA, M. Nanociências e nanotecnologia. *Parcerias estratégicas*, v. 9, n. 18, p. 09–22, 2010. Citado na página 2.
- 6 BARIL, M.; FRANCO, G.; VIANA, R.; ZANIN, S. Nanotecnologia aplicada aos cosméticos. *Visão Acadêmica*, v. 13, n. 1, 2012. Citado na página 2.
- 7 SBALQUEIRO, G.; BALVEDI, L.; BETTIATO, R.; RIBAS, J. Uso da nanotecnologia para o desenvolvimento de fármacos. *Revista Saúde e Desenvolvimento*, v. 12, n. 10, p. 242–252, 2018. Citado na página 2.
- 8 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Citado na página 3.
- 9 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I.; DUBONOS, S.; FIRSOV; AA. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *nature*, Nature Publishing Group, v. 438, n. 7065, p. 197–200, 2005. Citado na página 3.
- 10 NOVOSELOV, K. S.; JIANG, Z.; ZHANG, Y.; MOROZOV, S.; STORMER, H. L.; ZEITLER, U.; MAAN, J.; BOEBINGER, G.; KIM, P.; GEIM, A. K. Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 315, n. 5817, p. 1379–1379, 2007. Citado na página 3.

- 11 NOVOSELOV, K. S.; FAL, V.; COLOMBO, L.; GELLERT, P.; SCHWAB, M.; KIM, K. et al. A roadmap for graphene. *nature*, Nature Publishing Group, v. 490, n. 7419, p. 192–200, 2012. Citado na página 3.
- 12 KIM, K.; CHOI, J.-Y.; KIM, T.; CHO, S.-H.; CHUNG, H.-J. A role for graphene in silicon-based semiconductor devices. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 479, n. 7373, p. 338–344, 2011. Citado na página 3.
- 13 BALANDIN, A. A.; GHOSH, S.; BAO, W.; CALIZO, I.; TEWELDEBRHAN, D.; MIAO, F.; LAU, C. N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008. Citado na página 3.
- 14 LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008. Citado na página 3.
- 15 GEORGAKILAS, V.; OTYEPKA, M.; BOURLINOS, A. B.; CHANDRA, V.; KIM, N.; KEMP, K. C.; HOBZA, P.; ZBORIL, R.; KIM, K. S. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 112, n. 11, p. 6156–6214, 2012. Citado na página 3.
- 16 XU, R.; ZOU, X.; LIU, B.; CHENG, H.-M. Computational design and property predictions for two-dimensional nanostructures. *Materials Today*, Elsevier, v. 21, n. 4, p. 391–418, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 3 e 6.
- 17 COSTA, A. L. M. T. Propriedades eletrônicas e de transporte em nanoestruturas de metais de transição dicalcogenados. 2019. Citado na página 3.
- 18 CAMILO, A. C. E. et al. Estudo das propriedades ópticas do nanocompósito de dissulfeto de molibdênio e nanofibrilas de celulose. Universidade Federal de São Carlos, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 6.
- 19 KOLOBOV, A. V.; TOMINAGA, J. Bulk tmdcs: Review of structure and properties. In: *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*. [S.l.]: Springer, 2016. p. 29–77. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 5.
- 20 KADANTSEV, E. S.; HAWRYLAK, P. Electronic structure of a single mos2 monolayer. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 152, n. 10, p. 909–913, 2012. Citado na página 5.
- 21 WICKRAMARATNE, D.; ZAHID, F.; LAKE, R. K. Electronic and thermoelectric properties of few-layer transition metal dichalcogenides. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 140, n. 12, p. 124710, 2014. Citado na página 5.
- 22 KUMAR, A.; AHLUWALIA, P. A first principle comparative study of electronic and optical properties of 1h–mos2 and 2h–mos2. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 135, n. 2-3, p. 755–761, 2012. Citado na página 5.
- 23 COUTINHO, S.; TAVARES, M.; BARBOZA, C.; FRAZÃO, N.; MOREIRA, E.; AZEVEDO, D. L. 3r and 2h polytypes of mos2: Dft and dfpt calculations of structural, optoelectronic, vibrational and thermodynamic properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 111, p. 25–33, 2017. Citado na página 5.

- 24 DIAS, A. C. Estrutura eletrônica e propriedades magneto ópticas dos pontos quânticos de dissulfeto de molibdênio. 2016. Citado na página 5.
- 25 HE, K.; POOLE, C.; MAK, K. F.; SHAN, J. Experimental demonstration of continuous electronic structure tuning via strain in atomically thin mos₂. *Nano letters*, ACS Publications, v. 13, n. 6, p. 2931–2936, 2013. Citado na página 5.
- 26 ZHAO, W.; GHORANNEVIS, Z.; CHU, L.; TOH, M.; KLOC, C.; TAN, P.-H.; EDA, G. Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of ws₂ and wse₂. *ACS nano*, ACS Publications, v. 7, n. 1, p. 791–797, 2013. Citado na página 5.
- 27 LI, W.; WALTHER, C. F.; KUC, A.; HEINE, T. Density functional theory and beyond for band-gap screening: performance for transition-metal oxides and dichalcogenides. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 9, n. 7, p. 2950–2958, 2013. Citado na página 5.
- 28 SHI, H.; PAN, H.; ZHANG, Y.-W.; YAKOBSON, B. I. Quasiparticle band structures and optical properties of strained monolayer mos₂ and ws₂. *Physical Review B*, APS, v. 87, n. 15, p. 155304, 2013. Citado na página 5.
- 29 SUN, J.; SHI, H.; SIEGRIST, T.; SINGH, D. J. Electronic, transport, and optical properties of bulk and mono-layer pdse₂. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing LLC, v. 107, n. 15, p. 153902, 2015. Citado na página 5.
- 30 LUTZ, H.; MUELLER, B.; SCHMIDT, T.; STINGL, T. Structure refinement of pyrite-type ruthenium disulfide, rus₂, and ruthenium diselenide, ruse₂. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, International Union of Crystallography, v. 46, n. 11, p. 2003–2005, 1990. Citado 3 vezes nas páginas 5, 29 e 31.
- 31 SUTARNO; KNOP, O.; REID, K. Chalcogenides of the transition elements. v. crystal structures of the disulfides and ditellurides of ruthenium and osmium. *Canadian Journal of Chemistry*, NRC Research Press, v. 45, n. 12, p. 1391–1400, 1967. Citado na página 5.
- 32 VATERLAUS, H.; BICHSEL, R.; LEVY, F.; BERGER, H. Rus₂ and ruse₂ single crystals: a study of phonons, optical absorption and electronic properties. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 18, n. 32, p. 6063, 1985. Citado na página 5.
- 33 HUANG, Y.-S.; LIN, S.-S. Growth and characterization of rus₂ single crystals. *Materials research bulletin*, Elsevier, v. 23, n. 2, p. 277–285, 1988. Citado na página 5.
- 34 HUANG, J.-K.; HUANG, Y.-S.; YANG, T.-R. Optical-absorption study of rus₂-x se_x single crystals. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 78, n. 4, p. 2691–2696, 1995. Citado na página 5.
- 35 REDON, A. Photoelectrochemical behaviour of rus₂ semiconducting electrodes. *Solar cells*, Elsevier, v. 15, n. 1, p. 27–37, 1985. Citado na página 5.
- 36 PIAZZA, S.; KÜHNE, H.-M.; TRIBUTSCH, H. Photoelectrochemical and electrocatalytic behaviour of p-type ruthenium disulphide electrodes. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, Elsevier, v. 196, n. 1, p. 53–67, 1985. Citado na página 5.
- 37 MCEVOY, A. Catalysis and photoelectrochemistry on ruthenium disulphide surfaces. *Materials chemistry and physics*, Elsevier, v. 14, n. 2, p. 113–121, 1986. Citado na página 5.

- 38 SILVA, A. *Teoria do Funcional da Densidade Exata para o Modelo de Hubbard de dois Sítios*. Tese (Doutorado) — Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, 2009. Citado na página 8.
- 39 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 13.
- 40 KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density functional theory of electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 100, n. 31, p. 12974–12980, 1996. Citado na página 9.
- 41 POPLE, J. A. Nobel lecture: Quantum chemical models. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 71, n. 5, p. 1267, 1999. Citado na página 9.
- 42 FRAZÃO, N. F. et al. Estudo de estrutura eletrônica de nanofitas de nitreto de boro utilizando cálculos de primeiros princípios. Universidade Federal do Maranhão, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 10, 20 e 26.
- 43 PRADO, A. d. S. Estudo da parametrização de funcionais lrc aplicados a propriedades ópticas de carotenóides. 2014. Citado na página 11.
- 44 MARTIN, R. M.; MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 12, 16 e 20.
- 45 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado 3 vezes nas páginas 13, 14 e 19.
- 46 GOMES, D. d. S. et al. Caracterização teórica por simulação computacional do antibiótico tetracíclico c22h24n2o8 usando dft. Universidade Federal de Campina Grande, 2018. Citado na página 14.
- 47 LIMA, J. et al. Simulação computacional da interação glifosato-c60 em meio aquoso. Universidade Federal de Campina Grande, 2018. Citado na página 14.
- 48 SLATER, J. C. *The self-consistent field for molecules and solids*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1974. v. 4. Citado na página 14.
- 49 LEAL, J. F. P. et al. Caracterização de polímeros unidimensionais (poliacetileno, poliazina e poliazoteno) através de cálculos espectroscópicos e transporte eletrônico. Universidade Federal do Pará, 2010. Citado na página 15.
- 50 FRAZÃO, N. F. Bioquímica quântica de fármacos anti-parkinsonianos. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012. Citado na página 16.
- 51 ARAÚJO, R. d. L. *Propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais do cristal ltreonina: simulações computacionais no formalismo DFT*. Dissertação (Mestrado) — Brasil, 2017. Citado na página 16.
- 52 VIANNA, D.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria quântica de sólidos e moléculas. *Livraria da Física*, 2004. Citado na página 19.
- 53 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, APS, v. 80, n. 4, p. 891, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 22.

- 54 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980. Citado na página 19.
- 55 CAETANO, E. Cálculo ab initio de propriedades optoeletrônicas da l-alanina. *Universidade Federal do Ceará-UFC, CE*, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.
- 56 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.
- 57 GOMES, D. d. S. Estudo teórico das heteroestruturas laterais bidimensionais baseadas em tmdc via dft. 2020. Citado na página 21.
- 58 FILIPPETTI, A.; VANDERBILT, D.; ZHONG, W.; CAI, Y.; BACHELET, G. Chemical hardness, linear response, and pseudopotential transferability. *Physical Review B*, APS, v. 52, n. 16, p. 11793, 1995. Citado na página 21.
- 59 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988. Citado na página 21.
- 60 DOBSON, J. F.; VIGNALE, G.; DAS, M. P. *Electronic density functional theory: recent progress and new directions*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. Citado na página 22.
- 61 PERDEW, J. P. Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation. *Electronic structure of solids' 91*, Akademic Verlag, v. 11, 1991. Citado na página 22.
- 62 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988. Citado na página 22.
- 63 BECKE, A. Ad becke, j. chem. phys. 98, 5648 (1993). *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 5648, 1993. Citado na página 22.
- 64 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Física do estado sólido*. [S.l.]: Cengage Learning, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 23, 24 e 25.
- 65 KISS, F. D. *Estudo de Primeiros Princípios do Mecanismo de Adsorção da Molécula de O2 sobre a Superfície de CdTe (110)*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2006. Citado na página 26.
- 66 KIRCH, A. *Propriedades eletrônicas em nanossistemas baseados em nanotubos de carbono e grafeno*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2014. Citado na página 26.
- 67 REIS, C. A. L. S. Novo método de construção de pseudopotenciais com inclusão dos electrões de "semi-core". Porto: edição do autor, 2001. Citado na página 26.
- 68 KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, APS, v. 48, n. 20, p. 1425, 1982. Citado na página 28.
- 69 GONZE, X.; STUMPF, R.; SCHEFFLER, M. Analysis of separable potentials. *Physical Review B*, APS, v. 44, n. 16, p. 8503, 1991. Citado na página 28.

70 SEGALL, M.; LINDAN, P. J.; PROBERT, M. a.; PICKARD, C. J.; HASNIP, P. J.; CLARK, S.; PAYNE, M. First-principles simulation: ideas, illustrations and the castep code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2717, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 35.

71 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976. Citado na página 29.

72 PFROMMER, B. G.; CÔTÉ, M.; LOUIE, S. G.; COHEN, M. L. Relaxation of crystals with the quasi-newton method. *Journal of Computational Physics*, Elsevier, v. 131, n. 1, p. 233–240, 1997. Citado na página 30.