



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

HELYMARCKSON BATISTA DE AZEVEDO

**Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas,
Ópticas, Vibracionais e Termodinâmicas de
Monocamadas de TMDs do Tipo O_sX_2
($X = S, Se, Te$) Usando o Formalismo DFT**

Campina Grande – PB

2021

HELYMARCKSON BATISTA DE AZEVEDO

**Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas, Ópticas,
Vibacionais e Termodinâmicas de Monocamadas de
TMDs do Tipo O_sX_2 ($X = S, Se, Te$) Usando o
Formalismo DFT**

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão, apresentada à Unidade Acadêmica de Física em complementação aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão

Campina Grande – PB

2021

A994e

Azevedo, Helymarckson Batista de.

Estudo teórico das propriedades eletrônicas, ópticas, vibracionais e termodinâmicas de monocamadas de TMDs do Tipo OsX_2 ($X = S, Se, Te$) usando o formalismo DFT / Helymarckson Batista de Azevedo. – Campina Grande, 2021.

76 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. Dicalcogenetos de Metais de Transição. 2. Materiais Bidimensionais. 3. DFT. I. Frazão, Nilton Ferreira. III. Título.

CDU 546.30(043)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

POS-GRADUACAO EM FISICA

Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900

FOLHA DE ASSINATURA PARA TESES E DISSERTAÇÕES

HELYMARCKSON BATISTA DE AZEVEDO

Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas, Ópticas, Vibracionais e Termodinâmicas de Monocamadas de TMDs do Tipo OsX2 (X = S, Se, Te) Usando o Formalismo DFT

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 01/09/2021

Nilton Ferreira Frazão

Presidente da Comissão e Orientador

Eduardo Marcos Rodrigues dos Passos

Examinador Interno

Edvan Moreira

Examinador Externo



Documento assinado eletronicamente por **EDUARDO MARCOS RODRIGUES DOS PASSOS, PROFESSOR 3 GRAU**, em 01/09/2021, às 16:40, 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 **Edvan Moreira, Usuário Externo**, em 01/09/2021, às 16:43, 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 01/09/2021, às 16:48, 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 **JOAO RAFAEL LUCIO DOS SANTOS, COORDENADOR (A)**, em 02/09/2021, às 16:18, 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 **1734966** e o código CRC **91834080**.

Dedico este trabalho aos meus pais.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter me permitido realizar este trabalho.

Agradeço aos meus pais Vitória e Heleno (cidinho) por sempre terem me apoiado nas escolhas que fiz e por terem me instruído a ser quem sou. Qualquer agradecimento a vocês não é suficiente para expressar o que vocês representam para mim. Agradeço também a minha irmã Vaneska, por ter sempre me apoiado.

Agradeço profundamente a minha prima Giselia Gomes e a seu esposo Edson Pereira (*in memoriam*) por terem me acolhido em sua casa enquanto estava cursando as disciplinas do mestrado. Sempre lembrarei da generosidade de vocês. Agradeço também a minha prima Giselda Gomes, pelo apoio e consideração.

Ao professor Dr. Nilton Ferreira Frazão por ter sido um dos professores que mais me motivou durante minha graduação e por ter aceitado me orientar neste mestrado, possibilitando que eu tivesse a oportunidade de compreender um pouco sobre a física da matéria condensada.

Aos colegas de pós-graduação e, em especial, ao amigo William Santos, pessoa extremamente prestativa, que me ajudou bastante para que concluísse este trabalho.

Aos amigos que fiz graças a física, em especial aos que fazem parte do grupo de aplicativo de mensagens intitulado 'física da resenha'.

Aos funcionários da Unidade Acadêmica de Física e do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Ao Laboratório de Modelagem Molecular - LabMol/ UFCG-CES por ter me permitido utilizar os computadores para realizar os cálculos computacionais presentes neste trabalho.

Agradecer de um modo geral a todos os professores que participaram de minha formação, em especial aos professores Jair Stefanini e Vera Solange da Unidade Acadêmica de Física e Matemática da UFCG/CES por terem me dado as primeiras oportunidades na graduação.

Aos membros da banca examinadora por terem aceitado participar e por suas

contribuições.

A Universidade Federal de Campina Grande por minha formação acadêmica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

A todos que direta ou indiretamente possibilitaram a conclusão deste trabalho.

Resumo

Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs) são materiais formados pela junção de calcogênios com um metal de transição e que ganharam destaque por também serem materiais bidimensionais, assim como o grafeno. Esta peculiaridade de alguns TMDs apresentarem estrutura bidimensional se dá pelo fato destes materiais terem uma estrutura lamelar e serem formados por camadas. Alguns dos TMDs mais estudados apresentaram propriedades tão promissoras quanto as apresentadas por outros materiais amplamente utilizados na fabricação dos mais diversos tipos de dispositivos tecnológicos, o que despertou o interesse em estudar amplamente outros TMDs. Desta forma, neste trabalho estudaremos os TMDs formados pelos calcogênios Enxofre (S), Selênio (Se) e Telúrio (Te) junto com o metal de transição Ósmio (Os), isto é, TMDs do tipo OsX_2 , com X representando os calcogênios. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foi empregada para obtenção das propriedades geométricas, eletrônicas, ópticas, vibracionais e termodinâmicas de monocamadas destes materiais. Os funcionais de troca e correlação GGA-PBE e LDA-CAPZ foram utilizados para a obtenção destas propriedades, cujos cálculos foram realizados utilizando o código CASTEP, que contém uma implementação da teoria da DFT com uma base de ondas planas. Os resultados das propriedades foram mostrados em gráficos de estrutura de bandas, função dielétrica, absorção óptica, dispersão de fônons, potenciais termodinâmicos, capacidade térmica e temperatura de Debye dos TMDs. Estes resultados mostraram, entre outras coisas, que as estruturas para os três TMDs (OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$) foram estabilizadas e que estes apresentam propriedades semicondutoras, visto que os materiais apresentaram *gaps* de energia que variaram de 0,232 eV do $OsTe_2$ até 1,160 eV do OsS_2 . Além disso, os resultados mostraram que a síntese destes materiais pode ser obtida de forma espontânea.

Palavras-chave: Dicalcogenetos de Metais de Transição. Materiais Bidimensionais. DFT.

Abstract

Transition Metal Dichalcogenides (TMDs) are materials formed by the junction of chalcogen with a transition metal and that gained prominence for being two-dimensional materials, as well as graphene. This peculiarity of some TMDs presenting a two-dimensional structure is due to the fact that these materials have a lamellar structure and are formed by layers. Some of the most studied TMDs showed properties as promising as those presented by other materials widely used in the manufacture of the most diverse types of technological devices, which aroused the interest in extensively studying other TMDs. Thus, in this work we will study the TMDs formed by the chalcogens Sulfur (S), Selenium (Se) and Tellurium (Te) together with the transition metal Osmium (Os), that is, TMDs of the type OsX_2 , with X representing the chalcogens. The Density Functional Theory (DFT) was used to obtain the geometric, electronic, optical, vibrational and thermodynamic properties of monolayers of these materials. The exchange and correlation functionals GGA-PBE and LDA-CAPZ were used to obtain these properties, whose calculations were performed using the CASTEP code, which contains an implementation of the DFT theory with a plane wave basis. The results of the properties were shown in graphs of band structure, dielectric function, optical absorption, phonon dispersion, thermodynamic potentials, thermal capacity and Debye temperature of the TMDs. These results showed, among other things, that the structures for the three TMDs (OsS_2 , $OsSe_2$ and $OsTe_2$) were stabilized and that these present semiconductor properties, since the materials presented *gaps* of energy that ranged from 0.232 eV of $OsTe_2$ to 1.160 eV of OsS_2 . Furthermore, the results showed that the synthesis of these materials can be achieved spontaneously.

Keywords: Transition Metal Dichalcogenides. Two-dimensional materials. DFT.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação de uma folha de grafeno, onde os átomos de carbono formam estruturas hexagonais.	15
Figura 2 – Representação esquemática da monocamada de um TMD na forma MX_2 , onde os átomos mais claros representam os calcogênios e os mais escuros os metais de transição: (a) Vista superior; (b) Vista transversal.	16
Figura 3 – Representação de algumas aplicações em que alguns materiais do grupo dos TMDs bidimensionais tem sido empregados permitindo uma otimização de processos, produtos, dispositivos, entre outros.	18
Figura 4 – Destaque na tabela periódica dos elementos que compõem (metais de transição e calcogênios) os TMDs mais estudados.	18
Figura 5 – Esquema do método autoconsistente para resolução das equações de Kohn-Sham.	36
Figura 6 – Representação das redes de Bravais em duas dimensões: (a) rede quadrada; (b) rede hexagonal; (c) rede retangular; (d) rede retangular centrada. A rede oblíqua é o caso mais geral de rede bidimensional onde $ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 $ e $\varphi \neq 90^\circ$	41
Figura 7 – Os sistemas cristalinos tridimensionais e suas redes de Bravais.	42
Figura 8 – Representação de uma célula unitária de Wigner-Seitz bidimensional.	43
Figura 9 – Ilustração da estrutura da célula primitiva dos TMDs após otimização da geometria no CASTEP. As estruturas correspondem aos TMDs: (a) OsS_2 , (b) $OsSe_2$ e (c) $OsTe_2$	51
Figura 10 – Representação da estrutura de bandas para metais, semicondutores e isolantes.	53
Figura 11 – Imagem das células unitárias para os materiais: (a) OsS_2 , (b) $OsSe_2$ e (c) $OsTe_2$. As linhas rosas mostram as ligações entre os pontos de alta simetria que formam a primeira zona de Brillouin.	54
Figura 12 – Gráficos de Bandas e densidade de estados (DOS) dos TMDs obtidas utilizando os funcionais GGA-PBE (curvas na cor preta) e LDA-CAPZ (curvas na cor vermelha): (a) OsS_2 , (b) $OsSe_2$ e (c) $OsTe_2$	55

Figura 13 – Função dielétrica dos TMDs OsS_2 (curvas na cor preta), $OsSe_2$ (curvas na cor azul) e $OsTe_2$ (curvas na cor vermelha). O gráfico da parte superior refere-se a parte real da função dielétrica (ϵ_1) e o da parte inferior a parte imaginária (ϵ_2).	57
Figura 14 – Absorção óptica dos TMDs OsS_2 (curvas na cor preta), $OsSe_2$ (curvas na cor azul) e $OsTe_2$ (curvas na cor vermelha) quando uma luz polarizada é incidida sobre uma amostra policristalina. Os funcionais GGA e LDA foram empregados nas simulações.	59
Figura 15 – Gráficos de dispersão de fônons e da densidade de estados de fônons usando os funcionais GGA-PBE (curvas na cor preta) e LDA-CAPZ (curvas na cor vermelha) para os TMDs: (a) OsS_2 , (b) $OsSe_2$ e (c) $OsTe_2$	62
Figura 16 – Gráficos da Entalpia, Energia Livre e Temperatura \times Entropia para os TMDs: (a) OsS_2 ; (b) $OsSe_2$ (c) $OsTe_2$	66
Figura 17 – Gráfico das Capacidades Térmicas (C_V) a volume constante dos TMDs OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$ em função da temperatura.	68
Figura 18 – Temperatura Debye (Θ_D) dos TMDs em função da temperatura.	68

Lista de tabelas

Tabela 1 – Parâmetros de rede e distâncias (d_{M-X}) das ligações entre o metal de transição e os calcogênios que formam os TMDs. Os parâmetros de rede de cada TMD são iguais pois tratam-se de estruturas cúbicas. . .	51
Tabela 2 – Valores dos <i>Gaps</i> das bandas de energia obtidos para os TMDs OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$ usando os funcionais GGA e LDA.	56

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Dicalcogenetos de Metais de Transição-TMDs	16
1.2	Escopo do Trabalho	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	Mecânica Quântica e o Problema de Muitos Corpos	21
2.2	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	24
2.2.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	26
2.2.2	Equações de Kohn-Sham	30
2.2.3	Funcional de Troca-Correlação	36
2.3	Sólidos Cristalinos	40
2.3.1	Cristais	40
2.3.2	Teorema de Bloch	44
2.4	Teoria dos Pseudopotenciais	45
2.5	Programa Utilizado Para as Simulações Computacionais	49
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
3.1	Otimização das Geometrias do OsX_2 ($X = S, Se$ ou Te)	50
3.2	Propriedades Eletrônicas: Estrutura de Bandas e Densidade de Estados	52
3.3	Propriedades Ópticas: Absorção e Função dielétrica	56
3.3.1	Absorção	58
3.4	Propriedades Vibracionais	60
3.5	Propriedades Termodinâmicas	62
3.5.1	Entropia× Temperatura, Entalpia e Energia Livre de Gibbs	63
3.5.2	Capacidade Térmica e Temperatura de Debye	67
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
	REFERÊNCIAS	71

1 Introdução

A evolução tecnológica que vivenciamos exige que tenhamos dispositivos eletrônicos cada vez mais rápidos e com dimensões cada vez menores. Este fato foi observado por Gordon E. Moore em um artigo que ele publicou em 1965 [1], no qual ele constatou que o número de transistores que formavam os chips de computadores dobrava em períodos de aproximadamente um ano e meio, mas as dimensões (e seu volume, conseqüentemente) destes chips não mudavam. Isso foi explicado pelo fato de que os transistores estavam diminuindo de tamanho numa mesma proporção ao aumento do número de dispositivos deste tipo nos chips.

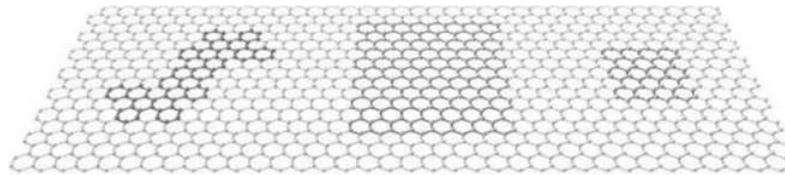
Neste sentido, buscou-se o desenvolvimento e aprimoramento de técnicas que permitissem analisar e conseqüentemente manipular a matéria em níveis cada vez menores, chegando a escalas moleculares e atômicas. É interessante destacar que isso foi possível graças a mecânica quântica, visto que as contribuições desta teoria foram quem possibilitou o estudo de sistemas físicos outrora inimagináveis, como moléculas, átomos, partículas subatômicas, entre outros [2].

Hoje vivenciamos uma era na qual os componentes de diversos equipamentos que utilizamos diariamente tem dimensões da escala nanométrica (um nanômetro, nm, corresponde a um bilionésimo de metro - 1×10^{-9} metros) [3]. Os nanomateriais são materiais que apresentam pelo menos uma de suas dimensões com valores entre 1 e 100 nm, que é a escala nanométrica [4]. O ramo responsável pela produção, caracterização e aplicação destes materiais é chamado de nanotecnologia. Esta é uma área em pleno desenvolvimento, visto que obter novos dispositivos com componentes cada vez menores e mais eficientes é uma necessidade do avanço tecnológico atual [5].

Uma classe de materiais que tem ganhado destaque em pesquisas nos últimos anos é a dos materiais bidimensionais (2D), devido a descoberta do grafeno, um material puramente bidimensional [6]. A obtenção do grafeno a partir da esfoliação do grafite por Novoselov, Geim e outros coautores em 2004 [7], despertou grande interesse na busca de novos materiais que apresentassem características parecidas com a deste incrível material bidimensional. O grafeno é um material constituído apenas por átomos de carbono que

formam uma estrutura puramente bidimensional, cuja espessura é de um átomo. Os átomos de carbono estão organizados em estruturas hexagonais, como mostra a Figura 1. O interesse no grafeno se deu por este material apresentar propriedades eletrônicas, ópticas, mecânicas, entre outras, com grande potencial de aplicabilidade em diferentes tecnologias e dispositivos.

Figura 1 – Representação de uma folha de grafeno, onde os átomos de carbono formam estruturas hexagonais.



Fonte: VILAR e SEGUNDO (2016) [8].

Materiais bidimensionais se caracterizam por serem formados por apenas uma camada de átomos, de modo que o grafeno foi o primeiro material deste tipo a ser isolado. Assim, a busca por novos materiais bidimensionais que apresentassem propriedades parecidas com as do grafeno começaram a ser feitas. Com isso, alguns materiais bidimensionais foram obtidos e ganharam destaque nos últimos anos, tais como nitreto de boro hexagonal (h-BN) [9, 10], borofeno (Boro 2D) [11, 12], siliceno (silício 2D) [13, 14], penta-BN [15], dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) [16, 17, 18], entre outros. Um fator que tem contribuído para o estudo dos materiais bidimensionais é que suas propriedades podem ser previstas e calculadas através de simulações computacionais por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), por exemplo, que apresenta razoável precisão nos cálculos quando comparados com resultados experimentais [19].

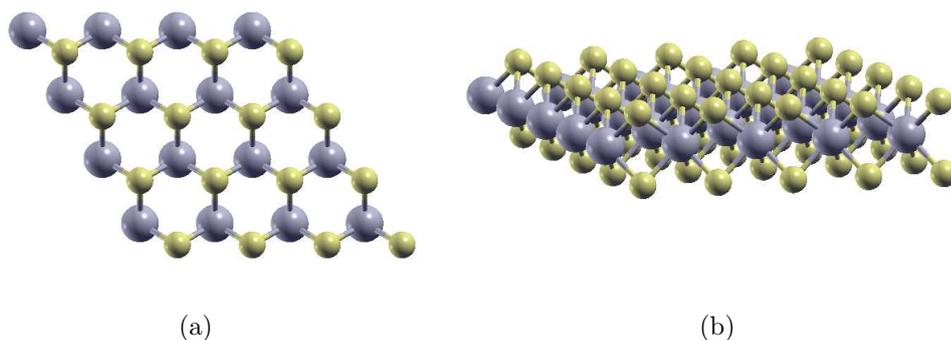
Um dos materiais TMDs mais estudados é o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), que pode ser encontrado na natureza em diferentes modificações polimórficas, sendo a forma 2H, também conhecida como molibdenita, a mais comum [20, 21]. Os Dicalcogenetos de Metal de Transição (TMDs, do inglês *Transition Metal Dichalcogenides*), são materiais que podem ser obtidos na forma de poucas camadas e vários destes materiais tem apresentado propriedades com grande aplicabilidade tecnológica, uma vez que além de poderem ser sintetizados na forma 2D, geralmente se apresentam como metais ou semicondutores.

1.1 Dicalcogenetos de Metais de Transição-TMDs

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) são materiais que podem ser isolados em poucas camadas, o que implica serem materiais que podem ser considerados bidimensionais, podendo ser extremamente finos. Não são todos os materiais deste tipo que podem ser obtidos em monocamadas, mas é possível analisar isto computacionalmente para prever propriedades de monocamadas destes materiais. O interesse pelos TMDs pode ser evidenciado pelo considerável aumento no número de publicações de trabalhos que abordam propriedades destes materiais, tais como propriedades eletrônicas, ópticas, vibracionais, etc [22]. Um dos fatores que possibilitou esse grande número de estudos foi a predição de propriedades de TMDs por meio de simulações computacionais [19]. A análise destes materiais se dá por vários caminhos, desde analisar formações diferentes com os calcogênios para um mesmo metal de transição[23] ou analisando os diferentes resultados que podem ser obtidos quando o polimorfismo dos TMDs é explorado [20], onde podemos destacar que parte considerável destes trabalhos é teórico e realizado por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

A estrutura dos dicalcogenetos de metais de transição na forma de monocamadas é do tipo MX_2 , onde M representa um átomo dos metais de transição e X um átomo dos calcogênios [17, 24]. A monocamada MX_2 é formada por três camadas atômicas, onde os átomos dos metais de transição (M) estão dispostos numa camada central entre duas camadas de um átomo do grupo dos calcogênios (X) [25]. A Figura 2 mostra a vista superior e transversal de um esquema desta estrutura.

Figura 2 – Representação esquemática da monocamada de um TMD na forma MX_2 , onde os átomos mais claros representam os calcogênios e os mais escuros os metais de transição: (a) Vista superior; (b) Vista transversal.



Fonte: KUC e HEINE (2015) [25].

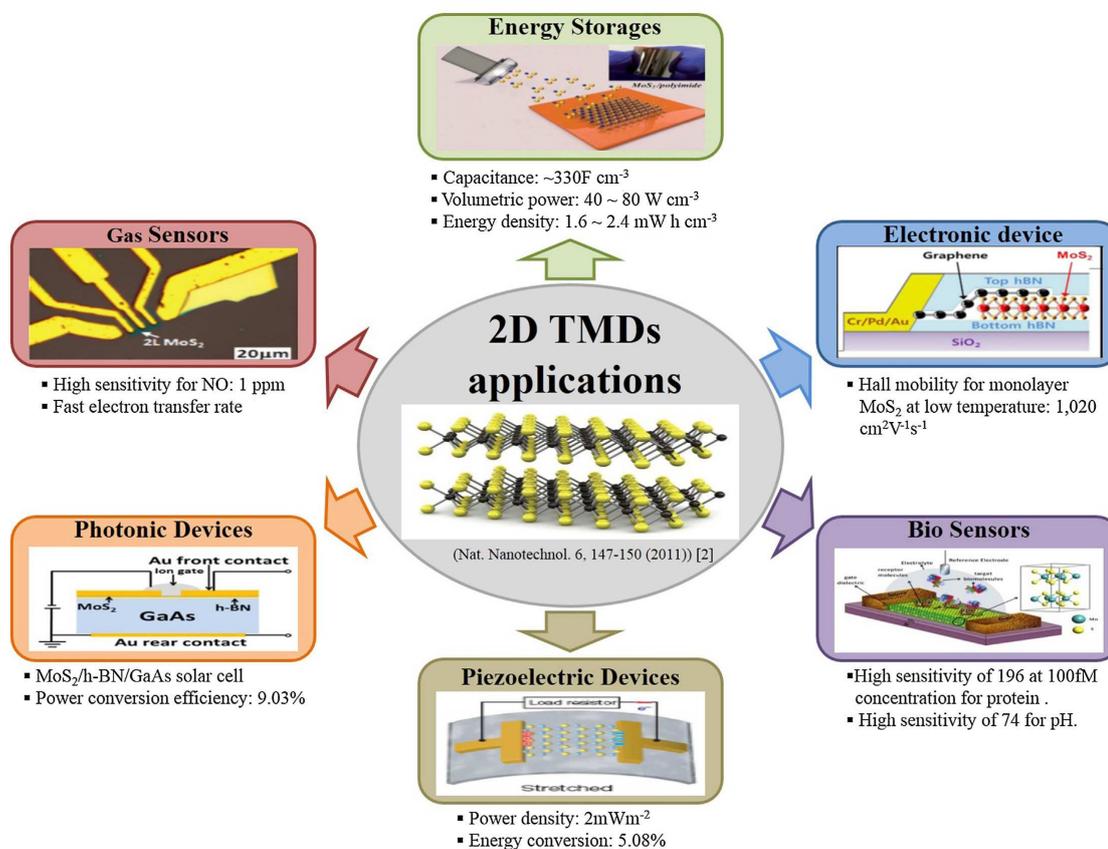
Uma das características de boa parte destes materiais é que eles apresentam estrutura lamelar, ou seja, sua forma tridimensional é formada por camadas (lamelas) [26, 27]. Nas monocamadas dos TMDs os átomos estão dispostos formando a estrutura MX_2 e ligados mais fortemente por meio de ligações químicas do tipo covalente (ligação metal-calcogênio). Já as camadas estão unidas (empilhadas) por forças de interação do tipo van der Waals, que são mais fracas e permitem a esfoliação destes materiais em monocamadas (ou em poucas camadas). Esse é o fato que permite obter os TMDs na forma bidimensional (espessura da ordem de poucos átomos) e tem despertado um grande interesse no estudo destes materiais.

Alguns TMDs despertaram grande interesse de pesquisadores, tendo inúmeros trabalhos publicados explorando suas propriedades, tais como o já citado MoS_2 [28, 29], disseleneto de molibdênio ($MoSe_2$) [30], o dissulfeto de tungstênio (WS_2) e o disseleneto de tungstênio (WSe_2) [31, 32]. Estudos sobre estes materiais mostraram que eles apresentam ótimas propriedades semicondutoras [33, 34]. As diversas propriedades que alguns TMDs amplamente estudados (como os já citados MoS_2 e WS_2) apresentam, fizeram com que vários pesquisadores investissem na busca de mais propriedades de TMDs já conhecidos, bem como no estudo de outros materiais deste tipo sem muitos trabalhos na literatura [17]. A Figura 3 mostra que TMDs bidimensionais estão sendo amplamente empregados no desenvolvimento de dispositivos devido a suas ótimas propriedades que foram recentemente descobertas. Estes dispositivos podem utilizar das várias propriedades destes materiais, tais como eletrônicas, opto-eletrônicas, entre outras.

O número de materiais TMDs é considerável, visto que são muitas as possibilidades de combinação entre os metais de transição e os calcogênios. No entanto, nem todos podem ser obtidos na forma 2D, de modo que parte dos TMDs só podem ser obtidos na sua forma tridimensional. Além disso, devido a diversidade dos tipos de metais de transição, os TMDs podem apresentar propriedades que os caracterize como condutores, semicondutores ou isolantes [17]. A Figura 4 traz em destaque na tabela periódica os metais de transição e os calcogênios que formam TMDs que são (ou já foram) amplamente estudados com o objetivo de descobrir propriedades que possam ser interessantes do ponto de vista de aplicabilidade em novos dispositivos, por exemplo.

Como se pode notar pela coloração diferenciada na Figura 4, os metais de transição de interesse seriam os do grupo 4 ao grupo 10. Já os calcogênios (grupo ou família VI A)

Figura 3 – Representação de algumas aplicações em que alguns materiais do grupo dos TMDs bidimensionais tem sido empregados permitindo uma otimização de processos, produtos, dispositivos, entre outros.



Fonte: CHOI *et al.* (2017) [22].

Figura 4 – Destaque na tabela periódica dos elementos que compõem (metais de transição e calcogênios) os TMDs mais estudados.

H		MX ₂ M = Transition metal X = Chalcogen										He					
Li	Be											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: DONG e KULJANISHVILI (2017) [16].

são o enxofre (S), o selênio (Se) e o telúrio (Te). O oxigênio e o polônio, são da família do calcogênios, mas geralmente não são objeto de estudo quando o assunto é TMDs. Além disso, devido a diversidade de características dos metais de transição, alguns TMDs podem apresentar-se apenas na forma tridimensional, como é o caso do NiS₂, por exemplo [17].

Falando ainda dos supracitados TMDs que foram e são amplamente estudados, ou seja, do dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e do dissulfeto de tungstênio (WS_2), que são excelentes semicondutores bidimensionais e apresentam interessantes propriedades eletrônicas [34, 35], devemos destacar também que estes materiais já são utilizados na indústria, tendo algumas aplicações em ramos industriais que produzem desde catalizadores até baterias e células fotovoltaicas (no caso do MoS_2) [27, 21]. Assim, o interesse nos TMDs é devido a existência destes materiais extremamente promissores, motivando que outros TMDs também sejam muito estudados, onde podemos citar alguns destes materiais, tais como o disseleneto de vanádio (VSe_2) [36], o dissulfeto e o disseleneto de platina (PtS_2 e $PtSe_2$) [37], o dissulfeto de paládio (PdS_2) [38], entre outros.

Devemos destacar ainda que o aumento no número de estudos dos dicalcogenetos de metais de transição se deve, entre outros motivos, ao já citado fato dos mesmos poderem ser realizados através de simulações computacionais, que possibilitam a predição das propriedades dos materiais sem a necessidade de realizar experimentos (que geralmente são mais dispendiosos). As simulações que utilizam técnicas de primeiros princípios através da DFT, por exemplo, tem sido bastante utilizada no estudo de TMDs [22, 39, 34, 40, 33].

Desta forma, considerando que estudar materiais do tipo dos TMDs tem se mostrado promissor, então nos sentimos motivados a realizar neste trabalho um estudo teórico sobre os TMDs através da DFT. Os TMDs escolhidos para este estudo foram os formados pelo metal de transição Ósmio (Os) e pelos calcogênios S, Se e Te, ou seja, OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$. O objetivo é obter e analisar as propriedades eletrônicas, ópticas, vibracionais e termodinâmicas destes materiais por meio de simulações computacionais utilizando códigos que utilizam a DFT para a predição das referidas propriedades, que nos permitirão conhecer melhor as características dos TMDs estudados.

1.2 Escopo do Trabalho

Este trabalho contém quatro capítulos, de modo que os capítulos seguintes estão divididos da seguinte forma: o capítulo 2 trata da fundamentação teórica utilizada, onde alguns conceitos de mecânica quântica são tratados, de modo que possamos construir as bases da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Além disso, são tratadas e alguns conceitos importantes para o estudo de sólidos cristalinos são mostrados, além disso é

definido o programa computacional utilizado. No capítulo 3 são tratadas as propriedades eletrônicas, ópticas, vibracionais e termodinâmicas dos TMDs OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$ obtidas por meio de simulação computacional, onde os resultados são analisados nos permitindo caracterizar os materiais a fim de termos indícios de que os materiais possam ter propriedades que viabilizem sua utilização. Por fim, o capítulo 4 traz as considerações finais sobre este trabalho, desde a teoria utilizada aos resultados obtidos sobre os TMDs, bem como uma análise destes resultados.

2 Fundamentação Teórica

Como já destacado na capítulo anterior, o estudo de nanomateriais é uma necessidade do avanço tecnológico. No entanto, são necessárias ferramentas que permitam estudar esses sistemas nanoestruturados a fim de obter novos materiais com propriedades que possam melhorar o desempenho de diversos dispositivos e equipamentos tecnológicos. A princípio, realizar estudos com estes materiais utilizando técnicas experimentais pode ser uma tarefa árdua e dispendiosa de tempo e recursos. Assim, utilizar ferramentas computacionais que permitam prever a existência de tais propriedades de nanomateriais tem se mostrado bem mais eficiente.

Neste sentido, utilizaremos a Teoria do Funcional da Densidade como ferramenta para o estudo e a obtenção das propriedades dos Dicalcogenetos de Metais de Transição de interesse. Trata-se de uma teoria amplamente utilizada em várias áreas como física, ciência dos materiais, química, entre outros e, que apresenta resultados satisfatórios [41]. A seguir trataremos de alguns dos principais pontos desta teoria, mas antes falaremos de sua base teórica, que é a mecânica quântica .

2.1 Mecânica Quântica e o Problema de Muitos Corpos

A Mecânica Quântica representa uma revolução para a compreensão do comportamento de sistemas atômicos e subatômicos. Esta teoria representada, entre outras coisas, pela equação de Schrödinger (Equação 2.1) e pela função de onda Ψ , permite estudar analiticamente alguns poucos sistemas simples, como o átomo de hidrogênio, que apresenta apenas um elétron. No entanto, outros sistemas como átomos maiores e moléculas (sistemas multieletrônicos) apresentam várias interações entre os elétrons e os núcleos que fazem com que o hamiltoniano \hat{H} do sistema contenha muitos termos, se tornando complicada demais para ser resolvida analiticamente.

A equação de Schrödinger desempenha um papel para sistemas atômicos análogo, assim podemos dizer, ao que a segunda lei de Newton desempenha para sistemas macroscópicos, onde dada uma função de onda ($\Psi(x, t)$) inicial é possível obter a evolução temporal do sistema que essa função de onda representa [42]. A equação de Schrödinger

(dependente do tempo) é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}, \quad (2.1)$$

onde $V(\vec{r})$ representa a função de energia potencial, comumente chamada apenas de ‘potencial’, e i é a unidade imaginária.

Como estamos considerando o potencial independente do tempo, é possível separar a equação de Schrödinger, que é uma equação diferencial parcial, utilizando o método de separação de variáveis. Para isso, basta supor que a função de onda é formada pelo produto de duas funções, onde uma depende da posição (\vec{r}) e a outra depende do tempo (t), isto é: $\Psi(\vec{r},t) = \psi(\vec{r})\phi(t)$. Com isto é possível separar a equação 2.1 em uma parte que depende da posição e, outra parte que depende do tempo, como mostra a Equação 2.2 [42].

$$\frac{1}{\psi(\vec{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) \right] = \frac{1}{\phi(t)} i\hbar\frac{d\phi(t)}{dt} \quad (2.2)$$

Como na Equação 2.2 um lado depende apenas de \vec{r} e o outro depende apenas de t , então essa igualdade só é verdadeira se ambos os lados forem iguais a uma constante, que chamaremos de E . Com isto, temos duas equações diferenciais:

$$\frac{1}{\psi(\vec{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) \right] = E, \quad (2.3)$$

que depende apenas da posição, e

$$i\hbar\frac{d\phi(t)}{dt} = E\phi(t), \quad (2.4)$$

que depende apenas do tempo.

A equação diferencial ordinária dependente de t (Eq. 2.4) pode ser facilmente resolvida e tem a seguinte solução:

$$\phi(t) = e^{\frac{-iEt}{\hbar}}. \quad (2.5)$$

Já a Equação 2.3 independe do tempo e para ser solucionada é preciso conhecer o potencial V . Podemos reescrever a equação como sendo:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.6)$$

em que o termo entre colchetes é o operador hamiltoniano (\hat{H}) e E é a energia total do sistema. Utilizando a notação de operadores, temos que a equação tem a seguinte forma:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (2.7)$$

A Equação 2.7 é uma equação de autovalor conhecida como equação de Schrödinger independente do tempo. Esta equação pode ser utilizada para estudar diversos sistemas com potenciais simples [42].

Neste sentido, podemos formular como será a Equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos (ou de muitos corpos). De forma geral, um sistema multieletrônico que contenha N_e elétrons e N_n núcleos atômicos deve ser analisado, de modo que todas as interações existentes, ou seja, elétrons com núcleos, núcleos com núcleos e elétrons com elétrons sejam consideradas. Deste modo, a forma geral do hamiltoniano do sistema será:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.8)$$

onde os operadores \hat{T}_e e \hat{T}_n representam as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Os operadores \hat{V}_{en} , \hat{V}_{nn} , \hat{V}_{ee} representam os potenciais de interação entre os elétrons e os núcleos, núcleos e núcleos e, elétrons e elétrons, respectivamente. Explicitamente, a Equação 2.8 pode ser escrita, respeitando a ordem dos termos, como sendo:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e^2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \nabla_\alpha^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} + \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_n} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \end{aligned} \quad (2.9)$$

onde Z representa a carga nuclear, e representa a carga dos elétrons, ϵ_0 é a constante de permissividade elétrica, m_e é massa do elétron, M representa as massas dos núcleos, \vec{r} são

as posições dos elétrons e \vec{R} representam as posições dos núcleos. Os subíndices i e j estão relacionados aos elétrons e α e β estão relacionados aos núcleos.

A Equação 2.8 mostra que se o sistema tem muitos elétrons e núcleos, os termos de \hat{T} e \hat{V} representam somatórios de todas as interações e, o hamiltoniano terá uma forma muito complicada para ser resolvida. Desta forma, se torna praticamente impossível resolver a equação que considere muitas interações, mesmo que o tratamento seja feito de forma numérica através de otimização computacional. A seguir descreveremos uma teoria que resolve estes problemas da mecânica quântica.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Diante destes impasses em relação aos problemas sobre resolver a equação de Schrödinger para sistemas que contivessem muitas interações foram surgindo trabalhos e teorias que buscavam resolver estes problemas que tratassem de sistemas multieletrônicos. Os trabalhos de P. Hohenberg e W. Kohn (1964) [43]; W. Kohn e L. J. Sham (1965) [44] deram origem a uma das teorias mais destacadas para resolver tais sistemas, que é a Teoria do Funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*).

A base para esta teoria está nos trabalhos de L. H. Thomas (1927) [45] e de E. Fermi (1927) [46], que consideraram uma distribuição uniforme dos elétrons e fizeram um tratamento utilizando a densidade eletrônica do sistema $\rho(\vec{r})$ ao invés da função de onda $\Psi(\vec{r})$. O chamado modelo de Thomas-Fermi era bastante simplificado, permitindo obter alguns resultados qualitativos relacionados a energia dos átomos, por exemplo. No entanto, propriedades relacionadas as ligações químicas e a estabilidade molecular, por exemplo, não eram bem descritas [47].

A função de onda, $\Psi(\vec{r})$, representa a base da mecânica quântica, no entanto para um sistema de N elétrons submetidos a um potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$, $\Psi(\vec{r})$ é função de $3N$ graus de liberdade espaciais além dos N graus de liberdade de spin (caso seja considerado, o que não será feito neste trabalho). Isso geralmente impossibilita um tratamento computacional do problema. É nesse contexto que entra a densidade eletrônica, visto que como esta depende de apenas três graus de liberdade espaciais, seria razoável encontrar uma forma de obter resultados relacionados a propriedades do sistema através de $\rho(\vec{r})$.

Neste artigo [43], Hohenberg e Kohn fizeram o tratamento matemático considerando um sistema de N -elétrons e com o hamiltoniano escrito de uma forma mais simplificada do que o mostrado na Equação 2.9, onde a energia cinética dos núcleos e o potencial de interação nuclear também não foi considerado, isto é:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.10)$$

Explicitando as expressões matemáticas de \hat{T} , \hat{V}_{ne} e \hat{V}_{ee} utilizando agora as unidades de Hartree ($\hbar = m_e = e = 1/(4\pi\epsilon_0) = 1$), podemos escrever Equação 2.10 da forma que se segue.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha \neq j}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} + \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.11)$$

Precisamos destacar que na Equação 2.10 foi utilizada uma aproximação desenvolvida por Max Born e Robert Oppenheimer. A conhecida **aproximação de Born-Oppenheimer** [48], leva em consideração a grande diferença de massa entre os elétrons e o núcleo atômico, de modo que a velocidade dos elétrons é muito maior que a velocidade dos núcleos e, portanto podemos considerar que os elétrons se movem e desprezarmos as baixas velocidades dos núcleos. Assim, utilizando-se desta aproximação podemos considerar que a energia cinética total do sistema é devido ao movimento dos elétrons e que o potencial de repulsão núcleo-núcleo é constante, uma vez que suas posições são fixas.

Além da formulação do hamiltoniano do sistema, Hohenberg e Kohn escreveram também a equação para a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, que pode ser definida como a razão entre o número de elétrons e a unidade de volume de um determinado estado de energia. $\rho(\vec{r})$ é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)^* \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad (2.12)$$

onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ é a função de onda que satisfaz o hamiltoniano para o estado fundamental.

Deve-se notar que a densidade eletrônica deve se anular no infinito (ponto distante da região onde existe a densidade eletrônica) e, quando integrada em todo o espaço resultar

no número total de elétrons (N_e), como pode ser visto na Equação 2.13.

$$\begin{cases} \rho(\vec{r}^i \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N_e \end{cases} \quad (2.13)$$

Supondo que o estado fundamental não apresenta degenerescência, podemos escrever a partir do formalismo da equação de Schrödinger a energia total do sistema, desde que o potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ não seja um funcional da densidade eletrônica:

$$E_0 = \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \hat{T} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle \quad (2.14)$$

Feito isto, podemos tratar dos teoremas enunciados por Hohenberg e Kohn em seu famoso artigo *Inhomogeneous Electron Gas*, de 1964 [43].

2.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Os teoremas de Hohenberg e Kohn enfatizam a utilização do conhecimento da densidade eletrônica para determinação de propriedades de um sistema multieletrônico.

Primeiro Teorema: o potencial externo ($v_{ext}(\vec{r})$) ao qual um sistema multieletrônico está submetido é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$, além de uma constante aditiva [43].

A demonstração deste teorema tem como ponto de partida considerar que dois potenciais externos diferentes podem ser associados a mesma densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$, de um sistema. Assim, se os potenciais externos $v_{ext}(\vec{r})$ e $v'_{ext}(\vec{r})$ são associados a densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$, podemos considerar os hamiltonianos:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} + E_{nn} \\ \hat{H}' &= \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext} + E_{nn} \end{aligned}, \quad (2.15)$$

onde \hat{V}_{ext} e \hat{V}'_{ext} representam os potenciais de interação entre os núcleos e os elétrons, visto que agora esta interação pode ser tratada como um potencial externo e, E_{nn} é a energia de interação entre os núcleos.

Podemos considerar que \hat{H} e \hat{H}' estão relacionadas as funções de onda Ψ e Ψ' , respectivamente, para o estado fundamental e, que as energias são dadas por E_0 e E'_0 .

Como estamos tratando $\hat{V}_{ne} = \hat{V}_{ext}$ e que \hat{V}_{ne} tem sua forma explicitada na Equação 2.11, utilizando a expressão para $\rho(\vec{r})$ mostrada na Equação 2.12, podemos escrever que:

$$\langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = \langle \Psi' | \hat{V}_{ext} | \Psi' \rangle = \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.16)$$

e também que:

$$\langle \Psi' | \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle = \langle \Psi | \hat{V}'_{ext} | \Psi \rangle = \int v'_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.17)$$

Assim, diante destas informações podemos escrever que:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle, \quad (2.18)$$

que nos mostra que não há energia menor que E_0 associada a \hat{H} , desde que não haja degenerescência no estado fundamental.

Das Equações 2.15 e 2.18, podemos escrever que:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle$$

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle, \quad (2.19)$$

que, de acordo com as Equações 2.16 e 2.17, nos permite escrever que:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r})(v_{ext} - v'_{ext}) d\vec{r} \quad (2.20)$$

Fazendo um tratamento análogo para \hat{H}' , obtemos que:

$$E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H} - (\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}) | \Psi \rangle$$

$$E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi | (\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}) | \Psi \rangle, \quad (2.21)$$

que nos dá o seguinte resultado:

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r})(v_{ext} - v'_{ext}) d\vec{r} \quad (2.22)$$

Somando as Inequações 2.20 e 2.22, obtemos que:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (2.23)$$

o que é um absurdo.

Desta forma, a suposição de que os potenciais externos $v_{ext}(\vec{r})$ e $v'_{ext}(\vec{r})$ estão associados a mesma densidade eletrônica se mostrou falha, o que nos assegura uma correspondência unívoca entre um potencial externo e a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema, como esperávamos.

Segundo Teorema: a energia pode ser um funcional da densidade eletrônica, $E[\rho]$, de tal modo que este funcional será mínimo para a densidade eletrônica do estado fundamental (ρ_0), ou seja, para $E[\rho_0]$ [43].

A demonstração deste teorema parte da ideia de que se a densidade eletrônica (ρ) do sistema for conhecida, todas as propriedades do sistema podem ser tratadas como funcionais de ρ . Assim, a energia total do sistema foi escrita por Hohenberg e Kohn [43] como um funcional da densidade eletrônica, podendo ser expressa da seguinte forma:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

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

onde, considerando que o potencial de interação entre os elétrons é um potencial interno (V_{int}) e pela Equação 2.16, podemos escrever o funcional da energia:

$$E_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{int}[\rho] + \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{nn}, \quad (2.24)$$

onde, $T[\rho]$ e $V_{int}[\rho]$ referem-se as energias (internas) cinética e potencial de interação do elétron.

Buscando escrever uma expressão para um funcional que englobasse as energias internas, obteve-se o funcional de Hohenberg-Kohn ($F_{HK}[\rho]$) [49], que pode ser escrito da seguinte forma:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{int}[\rho] \quad (2.25)$$

Assim, a Equação 2.24 pode ser reescrita como:

$$E_{HK}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{nn}, \quad (2.26)$$

onde ρ representa uma densidade eletrônica qualquer, não necessariamente a do estado fundamental, ρ_0 .

Desta forma, se $\rho_0(\vec{r})$ é a densidade eletrônica para o estado fundamental, de tal modo que a autoenergia seja E_0 para o hamiltoniano \hat{H}_0 e a autofunção Ψ_0 , então podemos escrever que:

$$E_0[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle, \quad (2.27)$$

desde que o estado fundamental não seja degenerado.

Notemos que se uma outra densidade eletrônica, digamos, ρ_1 , associada a uma autofunção Ψ_1 , que quando sofre a atuação de \hat{H}_0 tem como autoenergia E_1 , então:

$$E_1[\rho_1] = \langle \Psi_1 | \hat{H}_0 | \Psi_1 \rangle. \quad (2.28)$$

Entretanto como E_0 é a autoenergia do estado fundamental, então E_1 é maior que E_0 , ou seja:

$$E_0[\rho_0] < E_1[\rho_1]. \quad (2.29)$$

Assim, o funcional da energia assume seu valor mínimo apenas para a densidade eletrônica do estado fundamental, como esperávamos.

Desta forma, vemos que os teoremas de Hohenberg e Kohn contribuem extremamente para que problemas envolvendo sistema multieletrônicos possam ser resolvidos. Isto se deve ao fato de que estudar um sistema de muitos corpos definido por um certo potencial externo (v_{ext}) através da densidade eletrônica de seu estado fundamental (ρ_0) é bem mais viável do que através da função de onda diretamente.

Assim, se ρ_0 fosse conhecida, poderíamos determinar o funcional da energia que seria minimizado por essa densidade eletrônica. No entanto, o funcional da energia não

tinha uma forma bem definida até então. A solução para este impasse veio com o trabalho de W. Kohn e L. J. Sham de 1965, que trataremos na seção seguinte.

2.2.2 Equações de Kohn-Sham

Como já vimos, os teoremas de Hohenberg Kohn mostraram um excelente meio de resolver problemas multieletrônicos, mas os teoremas não possibilitavam uma forma de determinar alguns termos do funcional da energia para o estado fundamental.

Coube a W. Kohn e L. J. Sham em seu célebre trabalho publicado em 1965, com o título ‘*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*’ [44], desenvolver um método para determinar os termos desconhecidos. O formalismo por eles desenvolvido utiliza-se da aproximação de que um sistema multieletrônico (N_e elétrons) fictício (sistema não-interagente), que tem a mesma estrutura do sistema real. Porém, no sistema fictício, as interações do sistema são desconsideradas, o que simplifica seu hamiltoniano. Essa brilhante ideia ficou conhecido como o ‘*ansatz* de Kohn-Sham’

A ideia do sistema não-interagente é que ele tenha a mesma densidade eletrônica do sistema real. Desta forma, todos os elétrons estão sujeitos a um mesmo potencial externo, $V(\vec{r})$, tal que o hamiltoniano (\hat{H}) pode ser escrita como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}), \quad (2.30)$$

onde, $\hat{V}(\vec{r})$ ainda não tem sua forma conhecida. Vale destacar novamente que estamos utilizando as unidades de medida de Hartree: $\hbar = m_e = e = 1$ (m_e e e são a massa e a carga do elétron, respectivamente).

Kohn e Sham queriam reescrever a expressão para a energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico obtida por Hohenberg e Kohn. Assim, considerando as Equações 2.25 e 2.26, temos que:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + V_{int}[\rho] + E_{nn} \quad (2.31)$$

Notemos que o potencial interno (V_{int}) já era conhecido, podendo ser escrito como a soma da parte coulombiana clássica com um termo de contribuição não-clássica da interação elétron-elétron, ou seja:

$$V_{int}[\rho] = E_H[\rho] + E_{ncl}[\rho]$$

$$V_{int} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})(\rho(\vec{r}'))}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{ncl}[\rho] \quad (2.32)$$

onde $E_H[\rho]$ (energia de Hartree) é a parte da energia referente as interações coulombianas e $E_{ncl}[\rho]$ é a interação elétron-elétron não-clássica, que contém os termos de correlação eletrônica, troca e correlação de auto-interação [49]. Devemos destacar que $E_{ncl}[\rho]$ não tem uma forma definida.

Desta forma, o funcional da energia pode ser reescrito como sendo:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_H[\rho] + E_{ncl}[\rho] + E_{nn}, \quad (2.33)$$

onde T_s é energia cinética do sistema não-interagente.

Com esta informações, Kohn e Sham escreveram uma expressão para o funcional da energia do sistema fictício, onde as energias que envolvessem termos de troca e correlação foram juntadas, ou seja:

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_H[\rho] + E_{xc} + E_{nn} \quad (2.34)$$

onde E_{xc} é a energia de troca e correlação.

Podemos escrever uma expressão para a energia de troca e correlação. Levando em conta que os funcionais da energia escritos por Hohenberg e Kohn e por Kohn e Sham devem descrever a energia de um mesmo sistema, então eles devem ser equivalentes. Assim, subtraindo a equação do funcional da energia de Kohn e Sham (Equação 2.34) da expressão de Hohenberg-Kohn (Equação 2.26), obtemos que [35]:

$$E_{HK}[\rho] - E_{KS}[\rho] = F_{HK}[\rho] - T_s[\rho] - E_H[\rho] - E_{xc} = 0$$

$$E_{xc} = F_{HK}[\rho] - T_s[\rho] - E_H[\rho]$$

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + V_{int}[\rho] - E_H[\rho] \quad (2.35)$$

onde $F_{HK}[\rho]$ é dado pela Equação 2.25.

Notemos que $T[\rho]$ que aparece na Equação 2.24 é a energia cinética total, mas $T_s[\rho]$ envolve apenas a parte de interação dos elétrons independentes. Assim, a parte residual da energia cinética ($T[\rho] - T_s[\rho]$) está incluída em E_{xc} . Além disso, notemos que E_{xc} é um funcional da densidade e, como está mostrado na Equação 2.35 é dado pelas diferenças da energia cinética e do potencial interno dos sistemas real (interagente) e fictício (não-interagente).

A Equação 2.35 nos permite visualizar os termos que compõem a energia de troca e correlação, mas considerando a expressão para o potencial interno ($V_{int}[\rho] = E_H[\rho] + E_{ncl}[\rho]$), podemos reescrever a Equação 2.35 como sendo:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + E_{ncl}[\rho]. \quad (2.36)$$

Notemos que o funcional $E_{xc}[\rho]$ contém todos os termos desconhecidos do funcional da energia, ou seja, é o funcional que era preciso ser determinado para a complementação da teoria de Hohenberg-Kohn-Sham.

Devemos destacar que até aqui desenvolvemos apenas a ideia de incluir os termos da energia de troca e correlação em apenas um termo do funcional da energia, bem como introduzimos a ideia do *ansatz* de Kohn e Sham. Ainda era preciso desenvolver a ideia de como estudar e resolver o sistema de partículas não interagentes.

A solução pensada por Kohn e Sham para este problema veio com a ideia de trabalhar não apenas com a densidade eletrônica, mas também com funções de onda de um elétron, que são conhecidas como orbitais. Desta forma, considerando a Equação 2.30, podemos escrever que o hamiltoniano utilizado por Kohn e Sham é dado por:

$$\hat{H}^{KS} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}), \quad (2.37)$$

onde,

$$\hat{H}_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \hat{v}_s(\vec{r}) \quad (2.38)$$

é o hamiltoniano de cada elétron independente do sistema fictício de Kohn-Sham e, a densidade eletrônica é a do estado fundamental, ρ_0 .

Desta forma, temos que os orbitais de Kohn-Sham (ψ_i) que satisfazem a Equação 2.37 ($\hat{H}_i^{KS}\psi_i = \epsilon\psi_i$) podem ser obtidos da função de onda do estado fundamental, que é dada por um determinante de Slater [49]:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \psi_1^1 & \psi_2^1 & \dots & \psi_N^1 \\ \psi_1^2 & \psi_2^2 & \dots & \psi_N^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^N & \psi_2^N & \dots & \psi_N^N \end{bmatrix}$$

onde $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ é um fator de normalização, visto que o sistema tem N_e elétrons e, ψ_i^j representam as funções de onda de um elétron.

Devemos lembrar que o sistema de elétrons não interagentes está submetido a um potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$. Além disso, a densidade eletrônica do sistema pode ser escrita da seguinte forma:

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.39)$$

e, que de acordo com o formalismo de Kohn-Sham, deve ser igual a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema real (elétrons interagentes), $\rho_0(\vec{r})$.

Além disso, a energia cinética do sistema não interagente (T_s) ainda pode ser escrita como sendo:

$$T_s = \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 | \psi_i \rangle$$

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla_i^2 | \psi_i \rangle \quad (2.40)$$

Diante destas informações, podemos escrever a expressão para energia como funcional da densidade eletrônica do sistema não interagente como sendo:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{xc} + E_{nn}. \quad (2.41)$$

Escrevendo explicitamente os termos conhecidos da Equação 2.41, bem como utilizando a definição da densidade eletrônica mostrada na Equação 2.39, obtemos que:

$$\begin{aligned}
E[\rho] = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla_i^2 | \psi_i \rangle + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} \int \int \frac{|\psi_i(\vec{r})|^2 |\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \\
& + \int v_{ext}(\vec{r}) |\psi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} + E_{xc}[\rho] + E_{nn}, \tag{2.42}
\end{aligned}$$

onde o potencial externo, $v_{ext}(\vec{r})$, para sistemas poliatômicos é dado por:

$$v_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_a^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \tag{2.43}$$

que é a mesma expressão para interação elétron-núcleo, onde o índice A (Z_A é o número atômico) refere-se aos núcleos e os índices i aos elétrons.

Desta forma, o único termo da Equação 2.42 desconhecido é $E_{xc}[\rho]$. Assim, a forma de obter esta energia é minimizando a energia através do método variacional, de modo que $\delta E[\rho] = 0$ para o caso que a densidade $\rho(\vec{r})$ sofre pequenas variações e $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ seja igual ao número de elétrons (N). Essas duas condições são vínculos que nos indicam que devemos utilizar o método de multiplicadores de Lagrange para minimizar a energia.

Deste modo, nosso objetivo é encontrar os extremos da lagrangiana $\mathcal{L}[\psi_i]$, que pode ser escrita como sendo:

$$\mathcal{L}[\psi_i] = E[\rho] - \sum_i^N \sum_j^N \epsilon_{ij} \int \int \psi_i^*(\vec{r}) d\vec{r} \psi_j(\vec{r}) \tag{2.44}$$

onde $E[\rho]$ é um funcional de ψ_i e ϵ_{ij} são os multiplicadores de Lagrange.

Para obtermos o mínimo da energia é preciso que a seguinte expressão seja satisfeita:

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*} = 0 \tag{2.45}$$

Aplicando a Equação 2.45 em 2.44, utilizando a expressão de $E[\rho]$ mostrada na Equação 2.42 e considerando o princípio de ortonormalidade das funções ψ , obteremos a seguinte equação:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left(v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \right) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \tag{2.46}$$

onde $v_{xc}(\vec{r})$ é o potencial de correlação e troca, cuja definição é dada pela seguinte derivada funcional:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.47)$$

Comparando as Equações 2.30 e 2.46, pode-se escrever que:

$$V(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.48)$$

Isolando o potencial externo ($v_{ext}(\vec{r})$) na Equação 2.48 e substituindo na Equação 2.35, obtemos que a energia como funcional da densidade eletrônica é dada por:

$$\begin{aligned} E[\rho] = T_S[\rho] + \int d\vec{r} V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) - \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \\ \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v_{xc}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (2.49)$$

Deve-se destacar que os dois primeiros termos do lado direito da Equação 2.49 correspondem ao somatório dos autovalores ϵ_i da Equação 2.46:

$$\sum_i \epsilon_i = T_S[\rho] + \int d\vec{r} V(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \quad (2.50)$$

Assim, a Equação 2.49 pode ser escrita como:

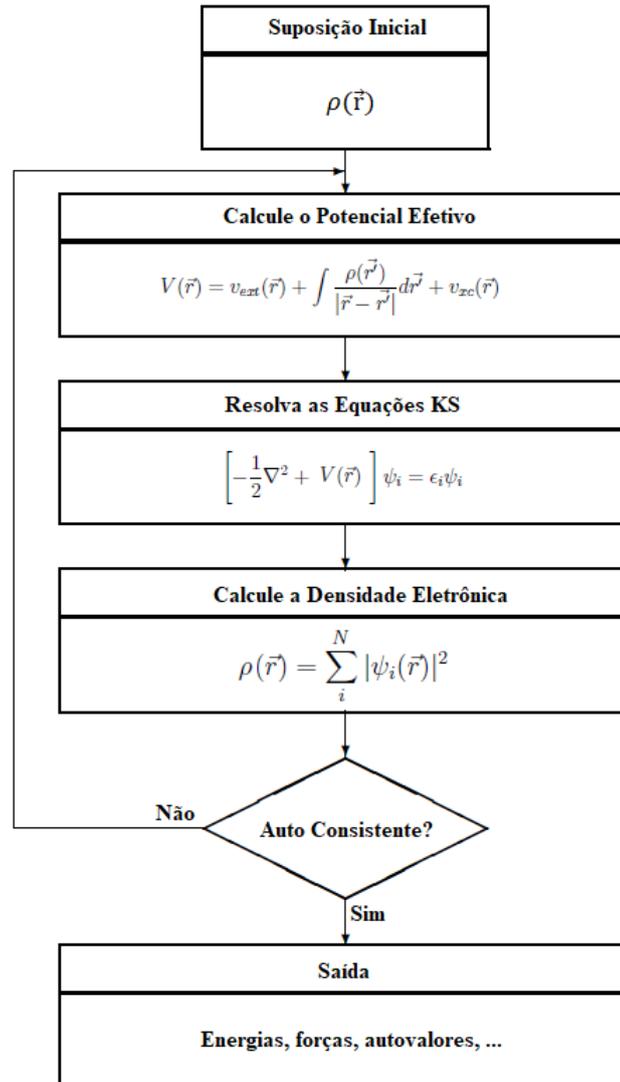
$$E[\rho] = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v_{xc}(\vec{r}) + E_{xc}[\rho] \quad (2.51)$$

Notemos que a energia total não é simplesmente a soma das energias dos orbitais ϵ_i da Equação de Kohn-Sham (Equação 2.46), pois estes orbitais tratam apenas da consideração do sistema fictício não-interagente. A Equação 2.46 se assemelha com a equação do Schrödinger (no caso o potencial é o potencial efetivo) e representa um sistema de equações de muitas partículas quando resolvidos simultaneamente.

A solução das equações de Kohn-Sham deve ser obtida de forma auto-consistente, uma vez que o potencial que produz os orbitais que determinam a densidade eletrônica, depende desta mesma densidade. O procedimento auto-consistente dá-se em supor uma

densidade eletrônica inicial para o estado fundamental, em seguida determinar o potencial efetivo, então resolver a equação 2.46 e em seguida obter uma nova densidade eletrônica. O processo segue até se chegar na auto-consistência. Uma representação esquemática deste processo pode ser encontrada na Figura 5.

Figura 5 – Esquema do método autoconsistente para resolução das equações de Kohn-Sham.



Fonte: Adaptado de MARTIN (2004) [50].

2.2.3 Funcional de Troca-Correlação

O funcional da energia de troca e correlação (E_{xc}) não tem uma expressão definida até este ponto. Para resolver este problema é necessário recorrer a aproximações para E_{xc} , desde que estas aproximações apresentem resultados satisfatórios. Entre as principais

aproximações para o funcional de troca e correlação estão a Aproximação da Densidade Local (LDA) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

Aproximação da Densidade Local - LDA

Na aproximação LDA (do inglês, *Local Density Approximation* - LDA) é considerada que a densidade eletrônica é constante por todo o espaço. A forma de escrever E_{xc} é dada por [49]

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) e_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.52)$$

onde $e_{xc}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de troca e correlação por partícula do sistema homogêneo considerado, que no caso é um gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica ρ .

No entanto, e_{xc} é dividido em dois termos, onde o primeiro é o termo de troca (e_x) e é obtido justamente para sistema homogêneo de um gás de elétrons. Já o segundo é o termo de correlação (e_c) e não tem uma forma exata, necessitando de parametrização para ser obtido. Assim, a forma de escrever a energia de troca e correlação na aproximação LDA é:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = e_x(\rho) + e_c(\rho), \quad (2.53)$$

em que a expressão para e_x é dada por:

$$e_x(\rho) = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3}, \quad (2.54)$$

e o termo referente a correlação e_c é dado por:

$$e_c(\rho) = -\frac{0,44}{r_s + 7,8} \quad (2.55)$$

onde r_s é o raio de Wigner-Seitz, que pode ser entendido como a distância média entre dois elétrons no sistema não-interagente. O seu valor pode ser obtido da expressão:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3}. \quad (2.56)$$

Assim, para sistemas que apresentam densidade eletrônica aproximadamente homogênea, a aproximação LDA se mostra eficaz. Caso o sistema apresente densidade não uniforme, a aproximação GGA se mostra mais eficaz, como descreveremos a seguir.

Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA

A aproximação GGA (do inglês, *Generalization Gradient Approximation* - GGA), considera além da densidade eletrônica, seu gradiente, isto é, $\nabla\rho(\vec{r})$. Assim, a expressão para o funcional energia de troca e correlação é dado por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int e_{xc}[\rho(\vec{r})\nabla\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (2.57)$$

Analogamente ao que acontece na aproximação LDA, na GGA também podemos escrever a energia de troca e correlação como a soma de um termo de troca (E_x^{GGA}) com um de correlação (E_c^{GGA}):

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (2.58)$$

Na aproximação GGA existem algumas parametrizações do funcional de troca e correlação que originam funcionais diferentes. Uma das mais utilizada é a desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof [51] em 1996, conhecida pela sigla GGA-PBE, que tem a vantagem de ter uma parametrização não-empírica. A função numérica não empírica é chamada de f_x^{PBE} , sendo escrita da seguinte forma:

$$f_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa}, \quad (2.59)$$

onde $\mu = 0,21951$ e $\kappa = 0,804$. Além disso, $s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_F\rho(\vec{r})}$, em que $k_F = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3}$.

A energia de correlação neste caso, E_c^{PBE} , pode ser escrita como sendo:

$$E_c^{PBE}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho[e_c(r_s, \varsigma) + H^{PBE}(r_s, \varsigma, t)]d^3r, \quad (2.60)$$

onde r_s pode ser obtido da expressão 2.56, α e β referem-se a casos onde a densidade de spin seja considerada. Os demais termos são dados por:

$$\varsigma = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} \quad (2.61)$$

$$t = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_s\phi_\rho} \quad (2.62)$$

$$k_s = [4k_F/\pi]^{1/2} \quad (2.63)$$

$$\phi = \frac{1}{2}[(1 + \varsigma)^{2/3} + (1 - \varsigma)^{2/3}] \quad (2.64)$$

$$H^{PBE} = \gamma\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad (2.65)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left\{ \exp[-e_c/\gamma\phi^3] - 1 \right\}^{-1} \quad (2.66)$$

onde $\gamma = 0,031091$, $\beta = 0,066725$ e s e t estão relacionados a taxa de variação de ρ , cujas medidas estão de acordo com a escala de comprimento de onda de Fermi local ($2\pi/k_F$), e com o comprimento de blindagem de Thomas-Fermi local ($1/k_s$). H^{PBE} é uma função que serve para corrigir o gradiente na correlação [49].

Existem outros funcionais que se baseiam na aproximação GGA, mas nem todos tratam simultaneamente dos termos de troca e correlação como é o caso do GGA-PBE. Desta forma, alguns referem-se apenas ao termo de troca e outros, ao termo de correlação, de modo que é possível combiná-los. Podemos citar alguns desses funcionais e seus respectivos autores:

- o funcional de troca desenvolvido por John P. Perdew e Wang Yue em 1986 conhecido pela sigla (PW86) [52];
- o funcional de correlação obtido por John P. Perdew em 1986 (P 86) [53];
- o funcional de correlação obtido por Chengteh Lee, Weitao Yang e Robert G. Parr em 1988 (LYP) [54];
- o funcional de troca desenvolvido por Axel D. Becke em 1988 (Becke 88) [55];
- o outro funcional de troca obtido por John P. Perdew and Yue Wang publicado em 1992 (PW91) [56].

2.3 Sólidos Cristalinos

Até aqui tratamos da teoria de como obter as propriedades dos sólidos, mas não descrevemos como é a estrutura dos materiais que estamos estudando, que são os cristais. Nesta seção descreveremos algumas das propriedades destes sólidos.

2.3.1 Cristais

Uma das características dos sólidos cristalinos é a periodicidade de sua estrutura básica, visto que um cristal pode ser entendido como um arranjo periódico de átomos, que pode conter um ou mais átomos ligados entre si. O conhecimento desse arranjo dos átomos é importante para a compreensão das propriedades físicas dos materiais.

Um dos conceitos fundamentais que permitem compreender a estrutura cristalina é o de rede. Uma **rede** é um conjunto (ou arranjo) de pontos localizados regularmente no espaço, de modo que qualquer destes pontos pode ser localizado por um vetor do tipo [2, 57]:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.67)$$

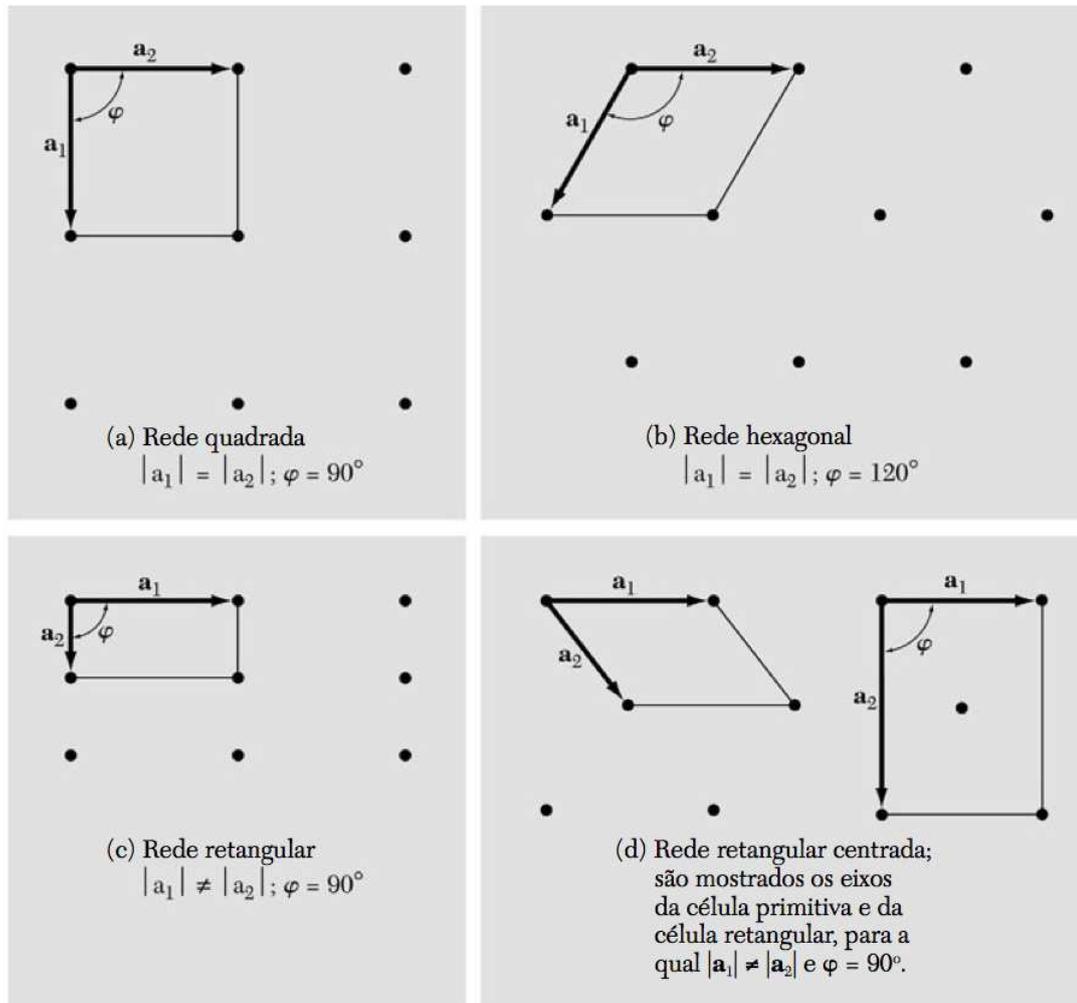
onde n_1 , n_2 e n_3 são inteiros e \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são os chamados vetores primitivos. Os vetores primitivos permitem expandir um cristal a partir de uma célula básica.

Deste modo, um cristal ideal é formado pela repetição infinita de uma mesma estrutura básica que é formada por uma rede com um grupo de átomos ligados a cada ponto desta rede. O agrupamento desses átomos é chamado de **base**. Assim, a estrutura cristalina é formada pela junção da rede com a base. A principal característica de um sólido é que sua estrutura é periódica, de modo que a configuração atômica vista de qualquer ponto da rede é a mesma. No entanto, notemos que o conceito de rede é matemático, visto que o conjunto de pontos da rede é infinito, diferentemente do número de átomos de um cristal, que apesar de ser um número grande, é finito [58].

Os vetores da rede \vec{R} estão associados a operações de simetria de translação, de modo que a rede quando transladada leva a rede nela mesma, ou seja, a rede é invariante. Cada tipo diferente de rede cristalina é chamada rede de Bravais. Em duas dimensões existem cinco (5) tipos de rede de Bravais, que são: rede quadrada, hexagonal, retangular,

retangular centrada e oblíqua. A Figura 6 mostra as redes de Bravais bidimensionais, onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são vetores de translação primitivos [58, 59]. Vale destacar que outras operações de simetria podem ser aplicadas aos cristais, de modo que o conjunto de operações de simetria é chamado de grupo de simetria.

Figura 6 – Representação das redes de Bravais em duas dimensões: (a) rede quadrada; (b) rede hexagonal; (c) rede retangular; (d) rede retangular centrada. A rede oblíqua é o caso mais geral de rede bidimensional onde $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$ e $\varphi \neq 90^\circ$.

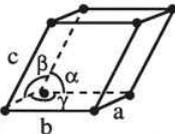
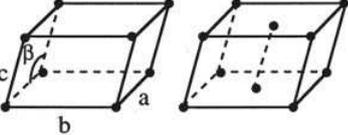
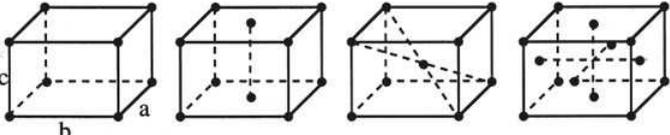
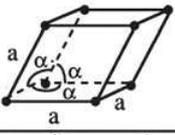
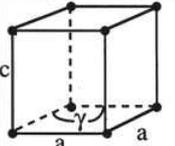
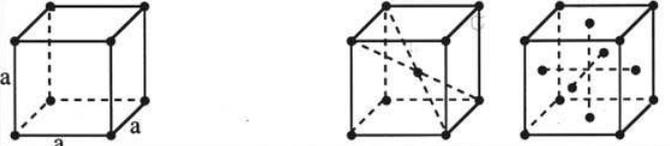


Fonte: KITTEL, 2006. [58].

Em três dimensões temos sete (7) tipos de sistemas cristalinos, que são: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico, triclínico, trigonal (ou romboédrico) e hexagonal. Além disso, cada sistema cristalino possui uma ou mais rede de Bravais, de modo que existem quatorze (14) tipos distintos de redes de Bravais tridimensionais [59]. A Figura 7 reúne os sistemas cristalinos tridimensionais, bem como suas redes de Bravais.

Como podemos ver na Figura 7, alguns dos sistemas cristalinos apresentam mais de uma rede de Bravais. Os lados (arestas) das redes de Bravais são representados pelos

Figura 7 – Os sistemas cristalinos tridimensionais e suas redes de Bravais.

Sistema Cristalino	Redes de Bravais			
	Simplex	Base centrada	Corpo centrado	Face centrada
Triclínico $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$				
Monoclínico $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \frac{\pi}{2} \neq \beta$				
Ortorrômbico $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$				
Trigonal $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq \frac{\pi}{2}$				
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$				
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}$ $\gamma = \frac{2\pi}{3}$				
Cúbico $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$				

Fonte: adaptado de GROSSO e PARRAVICINI, 2013. [60]

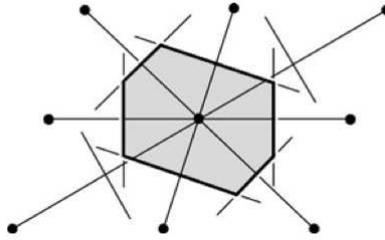
comprimentos a, b e c , onde os valores dessas arestas são conhecidos como parâmetros de rede, que formam os ângulos α, β e γ entre si.

Como já foi dito, uma célula básica possibilita expandir o cristal através dos vetores primitivos. Essa célula é chamada de **célula unitária**, que num espaço tridimensional é definida como o volume do espaço que ao ser transladado por vetores da rede (\vec{R}), preenche todo o espaço sem se superpor. Se essa célula tem volume mínimo e contém exatamente um ponto da rede, ela é chamada de célula unitária primitiva.

Um caso especial de célula primitiva é **célula de Wigner-Seitz**, que é definida como a região do espaço que está mais próxima de um ponto da rede do que de qualquer

outro ponto desta mesma rede [59]. Um exemplo bidimensional de uma célula de Wigner-Seitz está mostrado na Figura 8.

Figura 8 – Representação de uma célula unitária de Wigner-Seitz bidimensional.



Fonte: KITTEL, 2006. [58]

Como podemos ver na Figura 8, a célula de Wigner-Seitz pode ser obtida traçando-se retas ligando cada ponto aos seus vizinhos mais próximos. Em seguida devem ser traçadas retas (ou planos, no caso tridimensional) que devem passar no ponto médio das retas traçadas anteriormente (as retas devem ser perpendiculares). A superfície (ou volume, no caso 3D) obtida forma a célula de Wigner-Seitz.

Outro conceito importante no estudo dos sólidos cristalinos é o de **rede recíproca**. Para definirmos matematicamente a rede recíproca devemos levar em conta uma rede de Bravais representada pelo conjunto de vetores \vec{R} definidos pela Equação 2.67. Considerando uma função do tipo onda plana dada por $e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}}$, então a rede recíproca associada a uma dada rede de Bravais é aquela que os vetores de onda (\vec{K}) respeitam a seguinte relação [2].

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1. \quad (2.68)$$

Além disso, a onda representada pela função de onda deve respeitar a periodicidade da rede de Bravais, de tal modo que:

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{R})}, \quad (2.69)$$

para todo \vec{R} da rede.

Notemos que o conjunto discreto de vetores de onda \vec{K} que satisfazem a Equação 2.69 definem a rede recíproca. Além disso, desta mesma equação podemos concluir que:

$$\vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi m, \quad (2.70)$$

onde m é um número inteiro.

Devemos destacar que a rede de Bravais é definida a partir de um conjunto de pontos no espaço real, enquanto que a rede recíproca é definida por um conjunto de vetores no espaço dos vetores de onda, conhecido como espaço recíproco. Além disso, a rede recíproca é uma rede de Bravais.

Assim como a periodicidade é importante nas redes de Bravais, também é na rede recíproca. Considerando as funções de onda $\psi_{\vec{k}}$ e $\psi_{\vec{k}+\vec{K}}$, onde \vec{K} é um vetor de onda da rede recíproca, então como a rede recíproca é uma rede de Bravais, então ela possui simetria de translação, de tal modo que as funções de onda podem diferir no máximo por um fator de fase [2]. Este fato implica que:

$$|\psi_{\vec{k}}|^2 = |\psi_{\vec{k}+\vec{K}}|^2 \quad (2.71)$$

A consequência da Equação 2.71 é que todos os \vec{k} fisicamente distinguíveis estão em uma única célula da rede recíproca. Esta célula é importante no estudo da dinâmica dos elétrons na rede e recebe o nome de **primeira zona de Brillouin**. A primeira zona de Brillouin é a célula primitiva de Wigner-Seitz da rede recíproca [2].

2.3.2 Teorema de Bloch

O conhecimento das interações as quais estão submetidos os elétrons num cristal é muito importante para a obtenção das propriedades eletrônicas do material. Se chamarmos o potencial que atua sobre um elétron na posição \vec{r} de $U(\vec{r})$, então como os elementos (íons, outros elétrons) que contribuem para este potencial estão em posições regulares (devido a periodicidade da rede), então o potencial U apresentará periodicidade espacial. Se \vec{R} é um vetor da rede, a periodicidade do potencial implica que:

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}). \quad (2.72)$$

Notemos que o potencial $U(\vec{r})$ é devido somente aos íons da rede, de modo que a interação elétron-elétron não está sendo levada em conta. Sabendo disto, os autoestados de um elétron que se move num cristal podem ser obtidos pelas soluções da equação de

Schrödinger, que pode ser escrita como:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi = E\psi, \quad (2.73)$$

onde os termos entre parenteses representam o hamiltoniano.

Destacando ainda a questão da periodicidade da rede, de modo que todos os pontos da rede de Bravais são equivalentes, podemos presumir que se $\psi(\vec{r})$ é a função de onda do elétron em \vec{r} e $\psi(\vec{r} + \vec{R})$ é a função de onda na posição $\vec{r} + \vec{R}$, então estas funções de onda se relacionam da seguinte forma [59]:

$$|\psi(\vec{r})|^2 = |\psi(\vec{r} + \vec{R})|^2. \quad (2.74)$$

A Equação 2.74 nos diz que as funções diferem apenas por um fator de fase global [2].

Diante destas informações, podemos apresentar o **Teorema de Bloch**, que nos diz que se o potencial é periódico, como mostra a Equação 2.72, então as soluções da equação de Schrödinger (Equação 2.73) podem ser escritas da seguinte forma:

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r}), \quad (2.75)$$

onde \vec{k} é o vetor de onda e $u_k(\vec{r})$ é uma função com a mesma periodicidade da rede.

Notemos que estas funções de onda geralmente não são periódicas, pois:

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} u_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_k(\vec{r}) \quad (2.76)$$

A Equação 2.76 é uma forma alternativa do Teorema de Bloch. Sob a forma da Equação 2.75, o teorema diz que num potencial periódico, os elétrons se comportam como partículas livres e com uma função de onda do tipo onda plana com amplitude $u_k(\vec{r})$ [2].

2.4 Teoria dos Pseudopotenciais

Sabemos que no átomo existem os elétrons que são mais fortemente atraídos pelo núcleo atômico por estarem mais próximos a ele. Esses elétrons recebem o nome de elétrons de caroço e formam, junto com o núcleo, o chamado caroço interno. Já os elétrons mais distantes do núcleo sentem menos a atração nuclear, de modo que estão mais fracamente

ligados ao núcleo atômico e recebem o nome de elétrons de valência. Os elétrons de caroço participam pouco das ligações químicas, enquanto que os elétrons de valência são os principais responsáveis pelas ligações químicas que originam moléculas e sólidos.

Assim sendo, é interessante notar que o potencial gerado pela ação do núcleo sobre os elétrons de valência deveria ser mais forte, porém alguns fatores favorecem para que o potencial seja fraco. Entre estes fatores está a blindagem que os elétrons de caroço realizam sobre os elétrons de valência, diminuindo a atração do núcleo sobre estes elétrons mais afastados. Neste sentido, a carga nuclear efetiva sobre os elétrons de valência é diminuída. Diante da importância dos elétrons de valência, é viável considerar apenas o tratamento destes elétrons e substituir o forte potencial iônico dos elétrons de caroço por um **pseudopotencial** [49, 59, 61].

A substituição pelo pseudopotencial simplifica cálculos de estrutura eletrônica, consequentemente reduzindo o custo computacional para estes cálculos. Assim, o pseudopotencial atuará em pseudo funções de valência. Desta forma, o método utilizado para obtenção dos pseudopotenciais é através de ondas planas ortogonalizadas, de modo que os estados de caroço e valência sejam ortogonais. Além disso, a característica principal dos pseudopotenciais é que ele quando calculado para um átomo, possa ser usado em diferentes ambientes. Essa característica é chamada de transferibilidade [49, 61].

Existem diferentes formas de obter pseudopotenciais, podendo ser através de métodos empíricos ou de métodos de primeiros princípios. O enfoque em métodos de primeiros princípios tem se destacado na obtenção de pseudopotenciais, sendo os potenciais de norma conservada os mais utilizados. Uma das formas de obter pseudopotenciais de norma conservada através de métodos de primeiros princípios foi desenvolvida por G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter em 1982 [62].

Considerando que a região onde estão os elétrons de caroço é delimitada por um certo raio de corte (r_c), podemos citar as condições que viabilizam que o pseudopotencial descreva de forma satisfatória o comportamento dos elétrons de valência [62]:

- as pseudo funções (Ψ_l^{pf}) e as funções de onda real (Ψ_l^{real}) devem ser iguais, bem como os autovalores de energia da pseudo função (ϵ^{ps}) de valência e da função real (ϵ^{real}) também devem ser para um raio maior que o raio de corte, ou seja

$$\Psi_l^{real}(r) = \Psi_l^{pf}(r) \quad (2.77)$$

e

$$\epsilon^{real} = \epsilon^{ps}; \quad (2.78)$$

- as derivadas destas funções de onda (pseudo e real) devem ser iguais em $r = r_c$;
- a carga contida na região entre $r = 0$ e $r = r_c$ deve ser a mesma para a função de onda real e para a pseudo função. Isto é expresso pela seguinte integral definida:

$$\int_0^{r_c} r^2 |\Psi_l^{real}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\Psi_l^{ps}(r)|^2 dr, \quad (2.79)$$

ou seja, a norma é conservada. Esta propriedade assegura que o potencial eletrostático gerado pelas funções de onda (pseudo e real) seja o mesmo nas regiões exteriores ao raio de corte.

- a derivada primeira, em relação a energia, da derivada da função logarítmica da pseudo função de onda deve ser equivalente a este mesmo processo de derivação quando aplicado a função de onda real, para raios maiores que o raio de corte ($r > r_c$).

Se o pseudopotencial respeitar estas condições que estão elencadas, podemos dizer que trata-se de um pseudopotencial de norma conservada e que respeita a transferibilidade.

Conforme estas condições estejam estabelecidas, é necessário realizar os cálculos atômicos de primeiros princípios. Para isso é necessário escolher uma configuração atômica de referência, que neste caso é recomendável que se escolha a de simetria esférica devido a blindagem eletrônica. Desta forma, a solução da equação radial de Kohn-Sham, dada pela Equação 2.80, deve ser utilizada para realização dos cálculos de forma autoconsistente [49, 63].

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] r\Psi_l = \epsilon_l r\Psi_l, \quad (2.80)$$

onde o potencial $V(r)$ é dado pela soma do potencial iônico, do potencial de Hartree e do potencial de troca e correlação:

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + V_H + V_{xc}, \quad (2.81)$$

em que Z é o número atômico.

O objetivo é encontrar a pseudo função que seja contínua, para que o pseudo potencial seja contínuo. Desta forma, algumas alterações precisam ser feitas em V e nas pseudo funções, de modo que o pseudopotencial é obtido invertendo a solução da equação radial de Kohn-Sham. O pseudopotencial obtido é dado por:

$$V^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\Psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} (r\Psi_l^{ps}(r)) \quad (2.82)$$

Notemos que o pseudopotencial apresenta blindagem dos elétrons de valência e, esta blindagem depende do ambiente químico no qual estão situados. Deste modo, é necessário retirar a blindagem dos elétrons de valência para que a transferibilidade do pseudopotencial seja mantida. A forma de fazer isto é obtendo um potencial iônico. Este potencial iônico pode ser obtido através da subtração dos potenciais de Hartree e de troca e correlação do potencial blindado, ou seja:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_l^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(r). \quad (2.83)$$

Há uma dependência do pseudopotencial iônico com o momento angular (l) da pseudo função de onda. Podemos separar o pseudopotencial iônico em uma parte local (coulombiana e de longo alcance) que independe de l e uma parte semi-local (curto alcance) e dependente de l . Reescrevendo o pseudopotencial iônico, temos:

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_l V_{slocal,l}(r) \hat{P}_l, \quad (2.84)$$

em que \hat{P}_l é um operador de projeção.

A parte local pode ser escolhida de forma arbitrária, apresentando comportamento de $-Z_{valência}/r$ para raios grandes. Já o termo semi-local pode ser escrito como:

$$V_{slocal,l}(r) = V_{ion,l}^{ps}(r) - V_{ion,local}^{ps}(r). \quad (2.85)$$

O termo semi-local ainda pode ser transformado em um termo não local. Para isso é utilizado o procedimento de Kleinman e Bylander (KB) [64]. Desta forma, o termo não

local pode ser escrito como:

$$V_{nlocal,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{slocal,l}(r)\Psi_l^{ps}(r)\rangle\langle\Psi_l^{ps}(r)V_{slocal,l}(r)|}{\langle\Psi_l^{ps}(r)|V_{slocal,l}(r)|\Psi_l^{ps}(r)\rangle} \quad (2.86)$$

A separação destes termos tem como justificativa a diminuição do custo computacional para os cálculos.

2.5 Programa Utilizado Para as Simulações Computacionais

O *software* utilizado para as simulações computacionais mostradas neste trabalho foi o *Materials Studio* desenvolvido pela *Accelrys*. Este *software* contém vários módulos que permitem realizar simulações computacionais, bem como obter propriedades de moléculas, sistemas periódicos, sólidos, etc.

O módulo que foi utilizado para realizar as simulações com os TMDs estudados neste trabalho foi o **CASTEP**. Este módulo, assim como o *Materials Studio*, tem uma interface gráfica que facilita a sua utilização. O CASTEP é um código baseado em mecânica quântica que utiliza cálculos de primeiros princípios. Para a realização dos cálculos da estrutura eletrônica, o programa utiliza a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e também utiliza pseudopotenciais e uma base de ondas planas. Como resultado, as propriedades físicas dos materiais podem ser obtidas [65].

3 Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos no estudo dos Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs) formados pelo átomo de Ósmio (Os): OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$. As propriedades eletrônicas, ópticas, termodinâmicas e vibracionais foram obtidas para monocamadas destes TMDs através de simulações computacionais no código CASTEP. As aproximações para o funcional de troca e correlação utilizadas foram a Aproximação do Gradiente Generalizado desenvolvida por Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [51] e Aproximação da Densidade Local (LDA-CAPZ) [66, 67]. A geometria foi otimizada e pseudopotenciais de norma conservada com energia de corte de 650 eV foram utilizados, pois com este valor de energia de corte as estruturas dos materiais apresentaram estabilidade. Ainda utilizamos uma malha de Monkhorst-Pack de $6 \times 6 \times 1$ [68] para os cálculos. As configurações eletrônicas dos átomos que formam os TMDs que estamos estudando são: Os: [Xe] $4f^{14} 5d^6 6s^2$, S: [Ne] $3s^2 3p^4$; Se: [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$; Te: [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$.

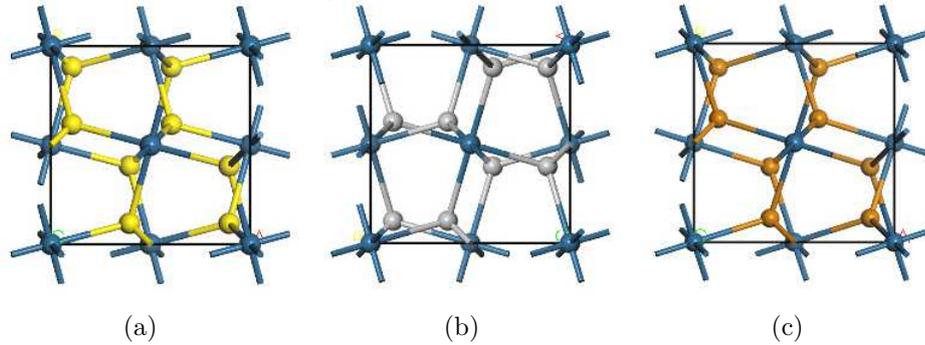
A seguir mostraremos os resultados obtidos através das simulações computacionais realizadas no CASTEP para os TMDs que estamos estudando. A otimização da geometria, as propriedades eletrônicas, ópticas, vibracionais e termodinâmicas obtidas neste estudo serão mostradas.

3.1 Otimização das Geometrias do OsX_2 ($X = S, Se$ ou Te)

A otimização das geometrias dos TMDs (OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$) foi realizada para as aproximações GGA e LDA. Os parâmetros para o processo de autoconsistência (SCF) foram: $1 \times 10^{-6} eV/Cell$ de limite de variação de energia para o processo de autoconsistência; $0,05 eV/\text{Å}$ o limite de convergência da força máxima, com tensão máxima de 0,01 GPa e deslocamento máximo de $2 \times 10^{-3} \text{Å}$.

Para a otimização da geometria foram utilizados 3 passos para o processo de autoconsistência, com o objetivo de obter a configuração estrutural de menor energia. Após o processo de otimização da geometria, as estruturas otimizadas podem ser utilizadas para os cálculos de propriedade físicas. A Figura 9 mostra as estruturas do OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$ após a otimização de suas geometrias.

Figura 9 – Ilustração da estrutura da célula primitiva dos TMDs após otimização da geometria no CASTEP. As estruturas correspondem aos TMDs: (a) OsS_2 , (b) $OsSe_2$ e (c) $OsTe_2$.



Fonte: autoria própria

A estrutura das células primitivas dos TMDs é cúbica, onde cada célula primitiva contém 12 átomos e os ângulos entre os vetores de rede são de 90° . Os parâmetros de rede foram obtidos e comparados com dados experimentais presentes na literatura. Os valores estão mostrados na Tabela 1, onde os dados da otimização da geometria com as aproximações LDA e GGA referem-se aos obtidos na simulação que realizamos. Além disso, são mostradas as distâncias de ligação entre os calcogênios e os metais de transição e o volume das células primitivas (V cel.).

Tabela 1 – Parâmetros de rede e distâncias (d_{M-X}) das ligações entre o metal de transição e os calcogênios que formam os TMDs. Os parâmetros de rede de cada TMD são iguais pois tratam-se de estruturas cúbicas.

		$a = b = c$ (Å)	d_{M-X} (Å)	V cel. (Å ³)
OsS_2	Ref [69]	5,61	2,35	
	GGA-PBE	5,62	2,37	177,45
	LDA-CAPZ	5,62	2,37	177,45
$OsSe_2$	Ref [70]	5,95	2,48	
	GGA-PBE	6,01	2,52	217,62
	LDA-CAPZ	6,01	2,52	217,62
$OsTe_2$	Ref [71]	6,39	2,65	
	GGA-PBE	6,4	2,66	261,77
	LDA-CAPZ	6,4	2,66	261,77

Fonte: autoria própria.

Os dados de referencia são de estudos experimentais que obtiveram os parâmetros de rede dos TMDs citados. A distância d_{M-X} refere-se as ligações metal de transição - calcogênio. Vale destacar que todas as distância são dadas em angström (Å). Observando os valores na Tabela 1 é possível observar que a obtenção dos parâmetros é a mesma para os funcionais GGA e LDA. Além disso, os parâmetros obtidos neste trabalho estão

de acordo com dados experimentais presentes na literatura sobre os TMDs estudados [69, 70, 71].

3.2 Propriedades Eletrônicas: Estrutura de Bandas e Densidade de Estados

Nesta seção apresentaremos os resultados referentes as estruturas de bandas e densidade de estados totais (DOS) para os TMDs OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$ utilizando os funcionais GGA-PBE e LDA-CAPZ. No entanto, é conveniente entendermos do que se tratam essas propriedades.

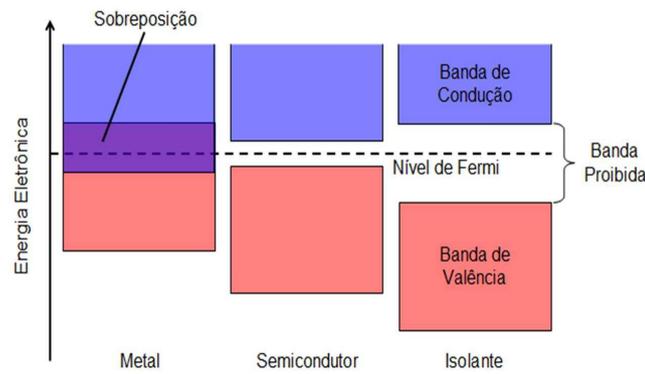
O conceito de bandas de energias é muito importante no estudo dos sólidos, visto que ele permite diferenciar os materiais em condutores, semicondutores e isolantes. Basicamente, as bandas de energia resultam da interação dos elétrons com a rede cristalina. Podemos compreender o conceito de bandas partindo da ideia de que se temos muitos átomos no sólido e que estes estão a uma certa distância um do outro, de modo que eles não interajam, então estes apresentam níveis de energia discretos, mas se estes átomos se aproximam (interagem), então existirá um acoplamento dos níveis discretos formando bandas de energia. Cada banda pode conter muitos níveis permitidos, mas estas bandas também podem ser separadas por faixas de energia com estados proibidos, conhecidas como bandas proibidas. Vale destacar que a forma como as bandas são formadas respeita, entre outras coisas, o princípio de exclusão de Pauli [2, 59].

O conhecimento da separação entre as bandas permite determinar se o material será um isolante, metal ou semicondutor. Na temperatura do zero absoluto ($0K$), os elétrons irão ocupar os estados quânticos de menor energia, de modo que a banda de maior energia (conhecida como banda de valência) será preenchida e a banda seguinte com menor energia (conhecida como banda de condução) ficará vazia. Nesta configuração, o nível de mais alta energia é conhecido como energia de Fermi (E_F). No entanto, devemos observar que precisamos analisar sistemas com temperaturas maiores. Desta forma, quando a temperatura é aumentada, nem todos os estados abaixo de (E_F) ficarão ocupados, nem mesmo todos os níveis acima de (E_F) ficarão desocupados. Vale destacar que o espaço entre as bandas de valência e de condução (bandas proibidas) é conhecido como *gap* de energia e o seu valor principal é dado pela diferença entre o valor da máxima energia da

banda de valência e o valor da mínima energia da banda de condução [72].

Assim sendo, é importante destacar que os valores desses *gaps* de energia dos materiais podem ser utilizados para determinar a classificação do material em relação a condutividade elétrica. Para um isolante, a banda de valência está cheia e a de condução esta vazia e a faixa de energia que as separa (*gap*) é grande (geralmente maior que $4,5eV$). Os semicondutores tem uma configuração análoga a dos isolantes, no entanto seu *gap* de energia é menor que o dos isolantes, sendo da ordem de até $3eV$, de modo que os elétrons da banda de valência podem ‘pular’ a banda proibida para estados da banda de condução desocupados. Já nos condutores (metais) existe uma sobreposição entre as bandas de valência e de condução. Essa sobreposição entre as bandas pode ser grande ou pequena. Quando é pequena, os materiais são chamados de semimetais. Nos metais sempre existem elétrons na banda de condução, mesmo que a temperatura seja de $0K$ [2, 35, 73]. Uma representação gráfica da estrutura de bandas está mostrada na Figura 10.

Figura 10 – Representação da estrutura de bandas para metais, semicondutores e isolantes.

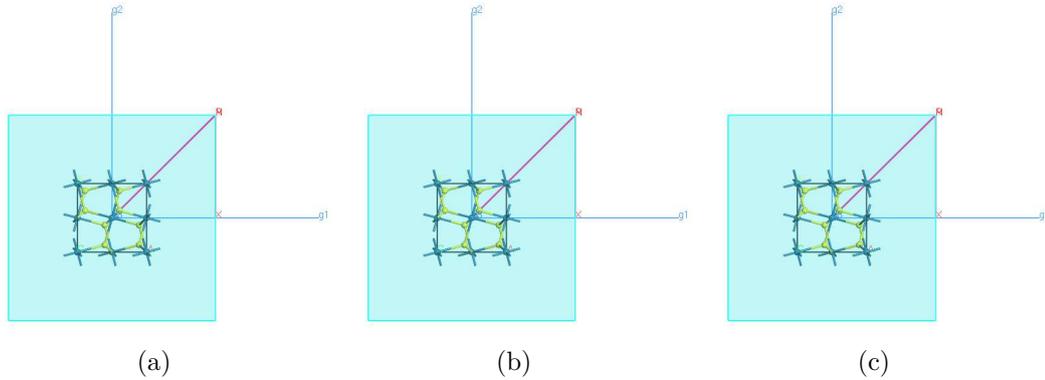


Fonte: CALIL, 2010 [74].

Neste trabalho, como já foi dito, os cálculos de bandas referem-se aos TMDs do tipo OsX_2 , onde X é um calcogênio (S, Se, Te). Os cálculos foram feitos para monocamadas destes materiais através dos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin. A célula unitária é de simetria cúbica para os três materiais e os pontos de alta simetria são: $\Gamma = (0, 0, 0)$, $X = (0, 1/2, 0)$, $M = (1/2, 1/2, 0)$ e $R = (1/2, 1/2, 1/2)$. O caminho para a construção da primeira zona de Brillouin é: $\Gamma - X - M - \Gamma - R - X | M - R$ [75]. A Figura 11 mostra as primeiras zonas de Brillouin para os três materiais estudados geradas no cálculo de bandas e densidade de estados pelo CASTEP.

Como já citado, a densidade de estados totais (DOS, do inglês *Density of States*) também foi calculada para os três materiais. Trata-se de uma propriedade importante,

Figura 11 – Imagem das células unitárias para os materiais: (a) OsS_2 , (b) $OsSe_2$ e (c) $OsTe_2$. As linhas rosas mostram as ligações entre os pontos de alta simetria que formam a primeira zona de Brillouin.



Fonte: autoria própria.

que pode ser entendida como a quantidade de estados do sistema por unidade de energia (ou por faixa de energia). A DOS nos permite observar a degenerescência dos estados, por exemplo.

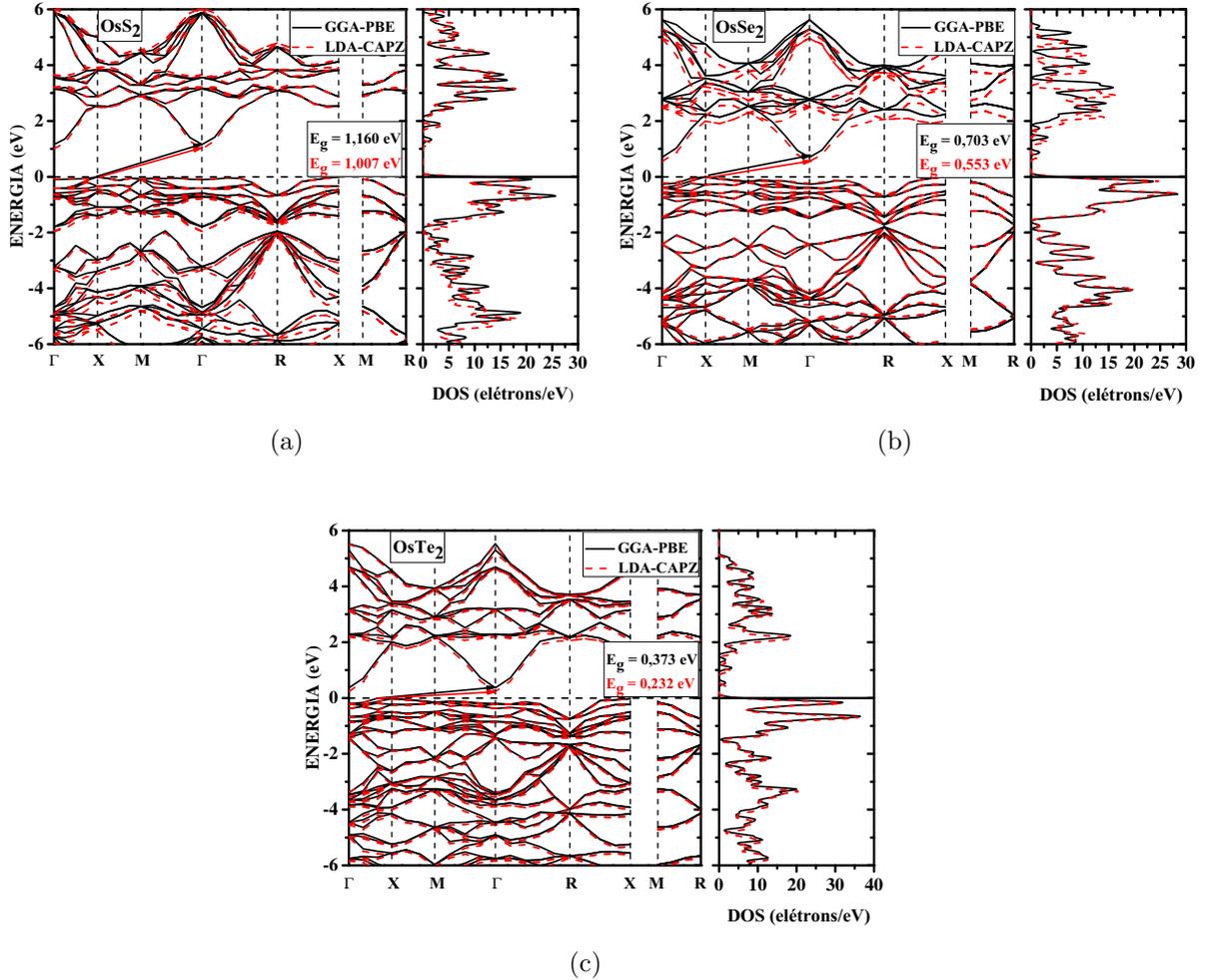
Assim, os cálculos para as bandas e densidade de estados foram realizados utilizando os funcionais GGA-PBE e LDA-CAPZ. Os resultados obtidos para as monocamadas dos TMDs OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$ estão mostradas na Figura 12.

Observando os gráficos de bandas dos materiais OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$ na Figura 12, é possível perceber que eles apresentam um *gap* de energia (E_g), onde a marcação de 0 elétron-volt (eV) representa o nível de Fermi e as faixas de energia observadas nos três gráficos vão de -6 eV até 6 eV. Como não há sobreposição entre as bandas de valência e de condução e o *gap* é menor que 2 eV para os três materiais, então podemos afirmar que os três materiais tem características semicondutoras.

Devemos notar ainda que nos três TMDs os *gaps* são indiretos, ou seja, a maior energia das bandas de valência não está no mesmo ponto de alta simetria da mínima energia das bandas de condução. Podemos observar que no OsS_2 , tanto para o funcional GGA quanto para o LDA, a maior energia das bandas de valência está próxima do ponto X (Figura 12), enquanto a menor energia das bandas de condução está no ponto Γ . Este comportamento também é observado no $OsSe_2$ e também no $OsTe_2$. Além disso, devemos destacar que os *gaps* de energia nos três TMDs são diferentes em relação aos funcionais GGA e LDA, como pode ser visto na Tabela 2.

Na Tabela 2 (e também pelo gráficos de bandas), é possível perceber que o OsS_2

Figura 12 – Gráficos de Bandas e densidade de estados (DOS) dos TMDs obtidas utilizando os funcionais GGA-PBE (curvas na cor preta) e LDA-CAPZ (curvas na cor vermelha): (a) OsS_2 , (b) $OsSe_2$ e (c) $OsTe_2$.



Fonte: autoria própria.

possui um *gap* de energia maior do que o $OsSe_2$, que por sua vez tem um *gap* maior que $OsTe_2$. Os *gaps* de energia obtidos são maiores quando obtidos pela utilização do GGA-PBE, em relação ao LDA-CAPZ para os três materiais.

Observando novamente a Figura 12, podemos notar que em relação a densidade de estados (DOS), as curvas das DOS do três materiais indicam que a densidade de estados obtidas por meio do funcional GGA é, geralmente, maior que a obtida através da utilização do funcional LDA. Considerando ainda que a DOS é dada em elétrons/elétrons-volt, podemos destacar que a densidade de estados dos $OsTe_2$ é maior que a do $OsSe_2$, que por sua vez é maior que a do OsS_2 . Além disso, os maiores picos da DOS ocorreram nas regiões de energia entre -1 eV e 0 eV, para os três TMDs.

Tabela 2 – Valores dos *Gaps* das bandas de energia obtidos para os TMDs OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$ usando os funcionais GGA e LDA.

		gap (eV)
OsS_2	GGA-PBE	1,160
	LDA-CAPZ	1,007
$OsSe_2$	GGA-PBE	0,703
	LDA-CAPZ	0,553
$OsTe_2$	GGA-PBE	0,373
	LDA-CAPZ	0,232

3.3 Propriedades Ópticas: Absorção e Função dielétrica

As propriedades ópticas permitem uma melhor compreensão da interação de ondas eletromagnéticas com a matéria. Quando uma onda eletromagnética se propaga em um meio material, a forma de descrever esta propagação é por meio do índice de refração complexo (N), dado por:

$$N = n + ik \quad (3.1)$$

No vácuo N é real e igual a um (1) e, para materiais transparentes a parte imaginária é nula. Caso os materiais não sejam transparentes, precisamos considerar outra grandeza que é o coeficiente de absorção (η), dado por:

$$\eta = \frac{2k\omega}{c}, \quad (3.2)$$

onde (ω) é a frequência angular e c é a velocidade da luz.

Do coeficiente de absorção percebemos que ele está relacionado com a parte imaginária de N . Considerando estas definições, foram realizados os cálculos da função dielétrica complexa e também da absorção óptica dos materiais através do CASTEP.

Função Dielétrica

A função dielétrica (ϵ) permite que outras propriedades ópticas sejam expressas em termos dela. Além disso, Trata-se de uma função que pode ser escrita em função da frequência angular e contém uma parte real e uma parte imaginária, isto é,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega). \quad (3.3)$$

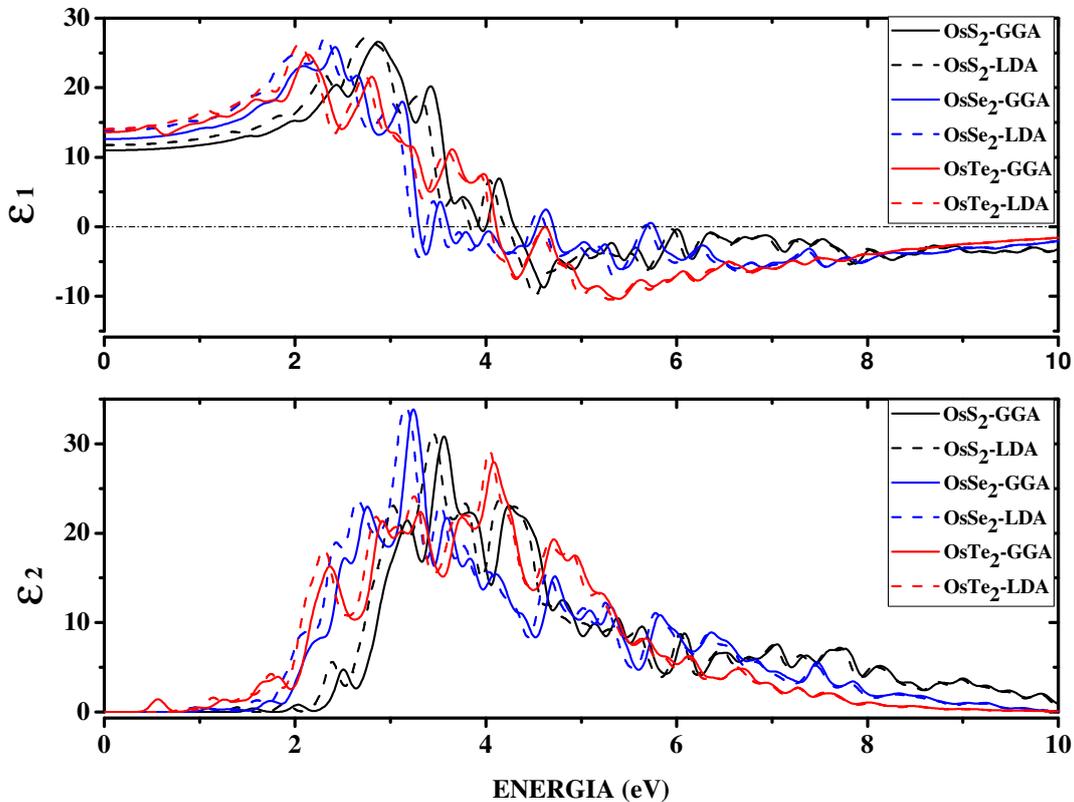
Tanto ϵ_1 , quanto ϵ_2 estão associados ao índice de refração, que ajuda a descrever a propagação de uma onda eletromagnética no material [2]. A relação matemática que associa a função dielétrica e o índice de refração é:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = N^2, \quad (3.4)$$

o que implica que $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ e $\epsilon_2 = 2nk$.

Para obtermos a função dielétrica, consideramos a incidência uma luz polarizada sobre uma amostra policristalina (POLY), através do *software* CASTEP. A energia de corte utilizada foi de 650 eV e os cálculos foram realizados para os funcionais GGA-PBE e LDA-CAPZ para os três TMDs estudados. A Figura 13 mostra os gráficos da função dielétrica para os TMDs OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$. Notemos que a parte real e a imaginária foram tratadas separadamente.

Figura 13 – Função dielétrica dos TMDs OsS_2 (curvas na cor preta), $OsSe_2$ (curvas na cor azul) e $OsTe_2$ (curvas na cor vermelha). O gráfico da parte superior refere-se a parte real da função dielétrica (ϵ_1) e o da parte inferior a parte imaginária (ϵ_2).



Fonte: autoria própria.

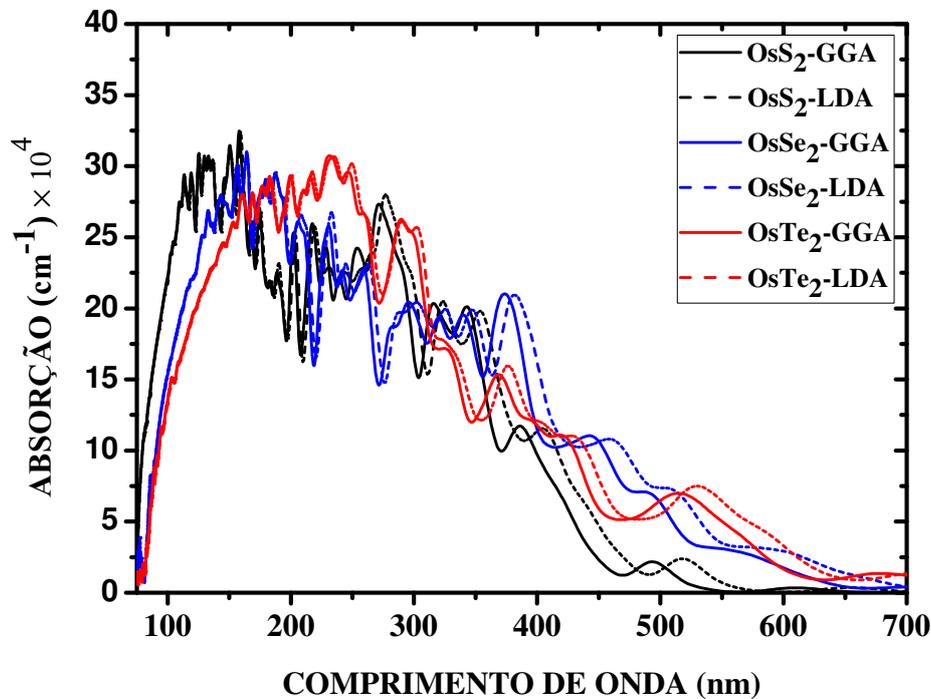
Observando os gráficos da Figura 13, podemos ver que tanto a parte real, quanto a imaginária apresentam valores diferentes para as aproximações GGA-PBE e LDA-CAPZ para os três materiais TMDs. Além disso, os picos das funções foram maiores na aproximação LDA. O maior pico na parte real foi do OsS_2 , que apresentou o valor de 27,3 para a energia de 2,7 eV. Na parte imaginária o maior pico da função dielétrica foi do $OsSe_2$, com valor de 34,1 para a energia de 3,2 eV. Na parte real da função dielétrica temos valores negativos, de modo que o $OsTe_2$ apresenta o menor valor, que é de -10,5 e com valor de energia de 5,3 eV, seguido do OsS_2 que apresenta -9,9 para a energia de 4,52 eV e de -7,1 para a energia de 5,3 eV do $OsSe_2$, todos obtidos com o funcional LDA. Os outros valores dos picos (positivos) da parte real da função dielétrica para o funcional GGA foram de 26,6 para a energia de 2,9 eV do OsS_2 ; 25,8 para energia de 2,4 eV do $OsSe_2$; 24,8 para a energia de 2,1 eV do $OsTe_2$. Para o funcional LDA a parte real teve picos de 27,2 para a energia de 2,3 eV para o $OsSe_2$ e de 26,3 para a energia de 2,05 eV do $OsTe_2$. Para a parte complexa da função dielétrica, os picos obtidos com o funcional GGA foram de 30,8 para a energia de 3,6 eV do OsS_2 ; 33,8 para a energia de 3,2 eV do $OsSe_2$; e de 27,9 para a energia de 4,1 eV do $OsTe_2$. Para o funcional LDA, os picos da parte complexa da função dielétrica foram de 31,2 para a energia de 3,4 eV para o OsS_2 e de 29,2 para a energia de 4,1 eV do $OsTe_2$.

3.3.1 Absorção

Uma das propriedades que está relacionada a função dielétrica é a absorção óptica. A absorção óptica mostra o espectro de absorção do material quando uma onda eletromagnética é incidida sobre ele, permitindo uma melhor caracterização do material, pois a absorção é típica de cada material. Para obtenção da absorção dos TMDs OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$ utilizamos as mesmas configurações que foram empregadas na obtenção da função dielétrica. Assim, os funcionais GGA-PBE e LDA-CAPZ foram empregados na obtenção da absorção, como pode ser visto no gráfico da Figura 14, onde uma luz polarizada é incidida numa amostra policristalina.

Devemos destacar que a absorção está ligada a constante complexa da função dielétrica, pois a região onde ϵ_2 apresenta picos (entre 3 e 5 eV) corresponde a região onde existem os maiores picos de absorção dos materiais, como pode ser visto na Figura 14. Considerando que o espectro eletromagnético nos diz que a faixa de luz visível ocorre

Figura 14 – Absorção óptica dos TMDs OsS_2 (curvas na cor preta), $OsSe_2$ (curvas na cor azul) e $OsTe_2$ (curvas na cor vermelha) quando uma luz polarizada é incidida sobre uma amostra policristalina. Os funcionais GGA e LDA foram empregados nas simulações.



Fonte: autoria própria.

para ondas de comprimento entre 400 e 700 nanômetros (nm) e que na faixa entre 1 nm e 400 nm temos a região do ultravioleta (UV), então podemos afirmar que os TMDs que estamos tratando tem picos de absorção na região do ultravioleta. O pico de absorção do OsS_2 ocorre para o valor comprimento de onda de 159 nm para a GGA e também para o LDA. Este valor está dentro da faixa conhecida como UV-C, que vai de 1 até 280 nm. O $OsSe_2$ e o $OsTe_2$ também apresentam picos de absorção nesta mesma faixa. Os picos de absorção do $OsSe_2$ são de 164,1 nm para o GGA e 164,4 nm para o LDA. Já para o $OsTe_2$, os picos são de 231,1 nm para o GGA e de 235,1 nm para o LDA. Além disso, esses materiais apresentam alguns picos menores na faixa conhecida como UV-B, que é de 280-320 nm e na faixa do UV-A, que é de 320-400 nm.

3.4 Propriedades Vibracionais

Muitas das propriedades dos sólidos podem ser determinadas e compreendidas devido aos elétrons. Outras, no entanto, podem ser tratadas como sendo oriundas dos movimentos dos íons da rede cristalina, uma vez que é possível assumir que estes íons tem uma posição fixa, mas devido a colisões de elétrons com os íons ou mesmo ativações térmicas, estes podem realizar pequenos deslocamentos, em comparação aos valores dos parâmetros de rede do material. Ou seja, estes íons podem sofrer pequenas perturbações na sua posição de equilíbrio [2, 57].

Uma das formas de estudar as vibrações cristalinas é através da obtenção da dispersão de fônons. Os fônons são conhecidos como sendo *quantum* de um modo normal de vibração, ou seja, as vibrações da rede podem ser quantizadas [57]. A obtenção da dispersão de fônons permite a obtenção de outras propriedades dos materiais, tais como propriedade térmicas.

Os cálculos das propriedades de fônons baseiam-se na aproximação harmônica para o potencial de rede. Nesta aproximação devemos considerar que os íons (ou átomos) realizam pequenos deslocamentos em torno da sua posição de equilíbrio. Se \vec{R} representa a posição de equilíbrio de um íon, então após este deslocar-se por uma distância $\vec{u}(\vec{R})$ terá como posição $\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R})$. Se a energia de interação entre os íons que estão nas posições $\vec{r}(\vec{R})$ e $\vec{r}(\vec{R}')$ é dada por $\phi[\vec{r}(\vec{R}) - \vec{r}(\vec{R}')]$, então a energia potencial total do cristal será dada por [2, 57, 59]:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} \phi[\vec{R} - \vec{R}' + \vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')], \quad (3.5)$$

e a energia total será dada pelo hamiltoniano:

$$H = \sum_{\vec{R}} \frac{\vec{p}^2}{2m} + U, \quad (3.6)$$

onde \vec{p} é o momento e m a massa dos íons.

Devemos notar que na aproximação harmônica os deslocamentos $\vec{u}(\vec{R})$ devem representar oscilações com amplitudes pequenas, de modo que é indicado expandir o potencial de acordo com o teorema de Taylor. Como o primeiro termo da expansão representa a rede parada, o segundo termo é nulo (pois é a derivada primeira do potencial

na posição de equilíbrio do íon) e os termos com ordem maiores ou iguais a 3 tratam de efeitos que não representam movimento harmônicos, então podemos considerar apenas os termos quadráticos [59, 2]. Para o cálculo das propriedades de fônons, é interessante destacar que da aproximação harmônica surge uma ferramenta que é utilizada para realizar tais cálculos, que é a chamada matriz de constantes de força, que pode ser dada por:

$$D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{\partial^2 E}{\partial u_\mu(\vec{R}) \partial u_\nu(\vec{R}')}, \quad (3.7)$$

onde u representa o deslocamento (os subscritos representam as direções) e E é a energia total (Eq. 3.6).

A Equação 3.7 é utilizada pelo CASTEP para obtenção das propriedades de fônons, onde considera-se a análise dos modos de vibração na primeira zona de Brillouin. Vale destacar que da aproximação harmônica obtém-se além dos modos vibracionais da rede, todos os ramos acústicos e óticos do espectro de vibração do cristal. Além da dispersão de fônons é possível obter a densidade de estados de fônons (DOS), cuja fórmula é dada por:

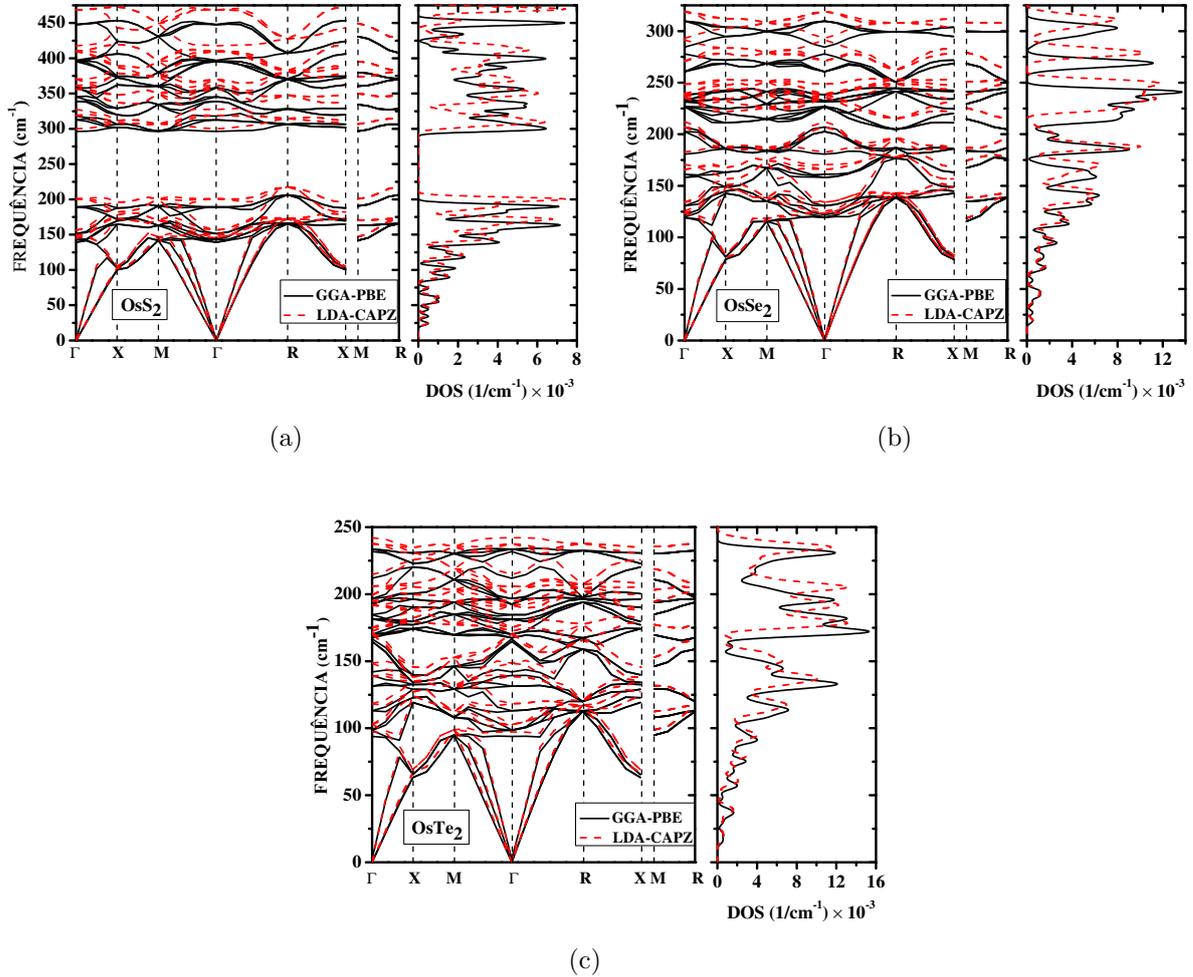
$$N_n(\omega) = \int \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \delta[\omega - \omega_n(\vec{k})], \quad (3.8)$$

onde $\omega_n(\vec{k})$ é a frequência de um modo de vibração e refere-se aqui a contribuição da dispersão de uma banda de fônon com índice n .

Desta forma, utilizamos o CASTEP para o cálculo de dispersão de fônons ao longo dos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin dos TMDs OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$ utilizando os funcionais GGA-PBE e LDA-CAPZ, bem como pseudopotenciais de norma conservada. A tolerância para a convergência de energia da matriz de constantes de força foi de $1 \times 10^{-4} eV/\text{\AA}$. Os resultados dos gráficos de dispersão de fônons para os três materiais estão mostrados na Figura 15, bem como os correspondentes gráficos da densidade de estados de fônons (DOS).

Analisando a Figura 15, podemos observar que o espectro de frequências mostrado para os gráficos de dispersão de fônons dos materiais foram de 0 até 450 cm^{-1} para o OsS_2 , 0 até 300 cm^{-1} para o $OsSe_2$ e de 0 até 250 cm^{-1} para o $OsTe_2$. As bandas dos fônons estão mostradas na cor vermelha para o funcional LDA e na cor preta para o funcional GGA. É possível observar que há um *gap* entre os picos dos ramos fônicos bem nítido no OsS_2 , no entanto nenhum dos três materiais apresentou frequências negativas,

Figura 15 – Gráficos de dispersão de fônons e da densidade de estados de fônons usando os funcionais GGA-PBE (curvas na cor preta) e LDA-CAPZ (curvas na cor vermelha) para os TMDs: (a) OsS_2 , (b) $OsSe_2$ e (c) $OsTe_2$.



Fonte: autoria própria.

o que corrobora o fato que as estruturas estavam estabilizadas. Além dos gráficos de dispersão, a Figura 15 mostra também os gráficos da densidade de estados de fônons (DOS). Além disso, a dispersão de fônons mostra que as curvas dos ramos fônônicos apresentam diferenças em relação a utilização dos funcionais GGA e LDA e, também que a densidade de estados de fônons é ligeiramente maior para o funcional GGA, como pode ser notado mais explicitamente nos gráficos das DOS dos TMDs $OsSe_2$ e $OsTe_2$.

3.5 Propriedades Termodinâmicas

O conhecimento das propriedades termodinâmicas (ou de potenciais termodinâmicos) dos materiais é de grande importância, uma vez que estas propriedades permitem

uma visualização de como o material poder ser utilizado e se suas características são comparáveis a de outros materiais já utilizados, visto que o objetivo da pesquisa de novos materiais (ou a descoberta de propriedades adicionais de materiais já conhecidos) é mostrar que este material pode ser utilizado na obtenção de produtos cada vez mais eficientes. A obtenção das propriedades termodinâmicas pode ser feita a partir do conhecimento das propriedade vibracionais. Desta forma, neste trabalho realizamos a predição através da DFT de alguns potenciais e propriedades termodinâmicas dos TMDs OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$ através da utilização do funcional GGA-PBE. As grandezas calculadas foram: Entropia \times Temperatura, Entalpia, energia livre de Gibbs, Capacidade térmica e temperatura de Debye, dos quais os três primeiros são potenciais termodinâmicos.

3.5.1 Entropia \times Temperatura, Entalpia e Energia Livre de Gibbs

A entropia representa um conceito importante da física, pois trata da reversibilidade dos processos físicos. De acordo com a termodinâmica, a entropia (S) é dada pela expressão: $S = dQ/T$, onde dQ representa uma pequena quantidade de calor recebida ou perdida durante uma transformação do sistema termodinâmico. De acordo com a segunda lei da termodinâmica, considerando transformações em que os estados iniciais (i) e finais (f) são de equilíbrio, então é possível escrever que [76, 77]:

$$S_f - S_i \geq \int_i^f \frac{dQ}{T}, \quad (3.9)$$

onde a igualdade na Equação 3.9 representa uma transformação reversível e, a desigualdade representa uma transformação irreversível do sistema.

No entanto, neste trabalho realizamos os cálculos das propriedades termodinâmicas enfatizando suas relações com potenciais termodinâmicos. Assim, a grandeza que calculamos neste trabalho relacionada a entropia é na verdade o produto entre a entropia e a temperatura ($S \times T$). Considerando que a energia livre do sistema é dado pela diferença entre a energia interna do sistema e o produto $S \times T$. Considerando ainda a energia livre de Helmholtz (F) e, que a energia total do sistema é a energia interna (U), podemos escrever que F é dada por:

$$F = U - S \times T \quad (3.10)$$

ou, isolando o termo de interesse ($S \times T$):

$$S \times T = U - F \quad (3.11)$$

Do ponto de vista da mecânica estatística, a entropia está relacionada a consideração de microestados microscópicos que são acessíveis ao sistema. É justamente neste ponto que devemos destacar que para o estudo de sólidos cristalinos, por exemplo, devemos analisar as propriedades dos materiais do ponto de vista microscópico. Ou seja, devemos analisar estas propriedades a partir das implicações que eles causam nas partículas que compõem o sólido. Deste modo, o CASTEP realiza o cálculo de $S \times T$ através da expressão:

$$S(T) \times T = \int \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/K_B T) - 1} N(\omega) d\omega - K_B T \int N(\omega) \ln \left[1 - \exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) \right] d\omega \quad (3.12)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, ω é a frequência, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e $N(\omega)$ é a densidade de estados de fônons.

Outro potencial termodinâmico que calculamos é a Entalpia (H), que representa a energia máxima que pode ser retirada de um sistema na forma de calor. Uma definição desta grandeza pode ser obtida da termodinâmica, sendo dada por:

$$H = U + pV, \quad (3.13)$$

em que p e V são a pressão e o volume do sistema, respectivamente. Notemos que U é uma função de estado, logo H também será [77]. No CASTEP, a expressão utilizada para calcular a entalpia é dada por:

$$H(T) = E_{tot} + E_{zp} + \int \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1} N(\omega) d\omega, \quad (3.14)$$

onde E_{tot} é a energia total e E_{zp} é a energia vibracional do ponto zero.

Considerando ainda que a entalpia seja a energia total do sistema, podemos escrever outro potencial termodinâmico, que é a energia livre de Gibbs (G), que é dada por:

$$G = H - S \times T. \quad (3.15)$$

A expressão para o cálculo da energia livre de Gibbs é dada por:

$$G(T) = E_{tot} + E_{zp} + K_B T \int N(\omega) \ln \left[1 - \exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) \right] d\omega. \quad (3.16)$$

A importância da energia livre de um sistema é que ela pode nos dar indícios da espontaneidade das transformações que ocorrem no sistema.

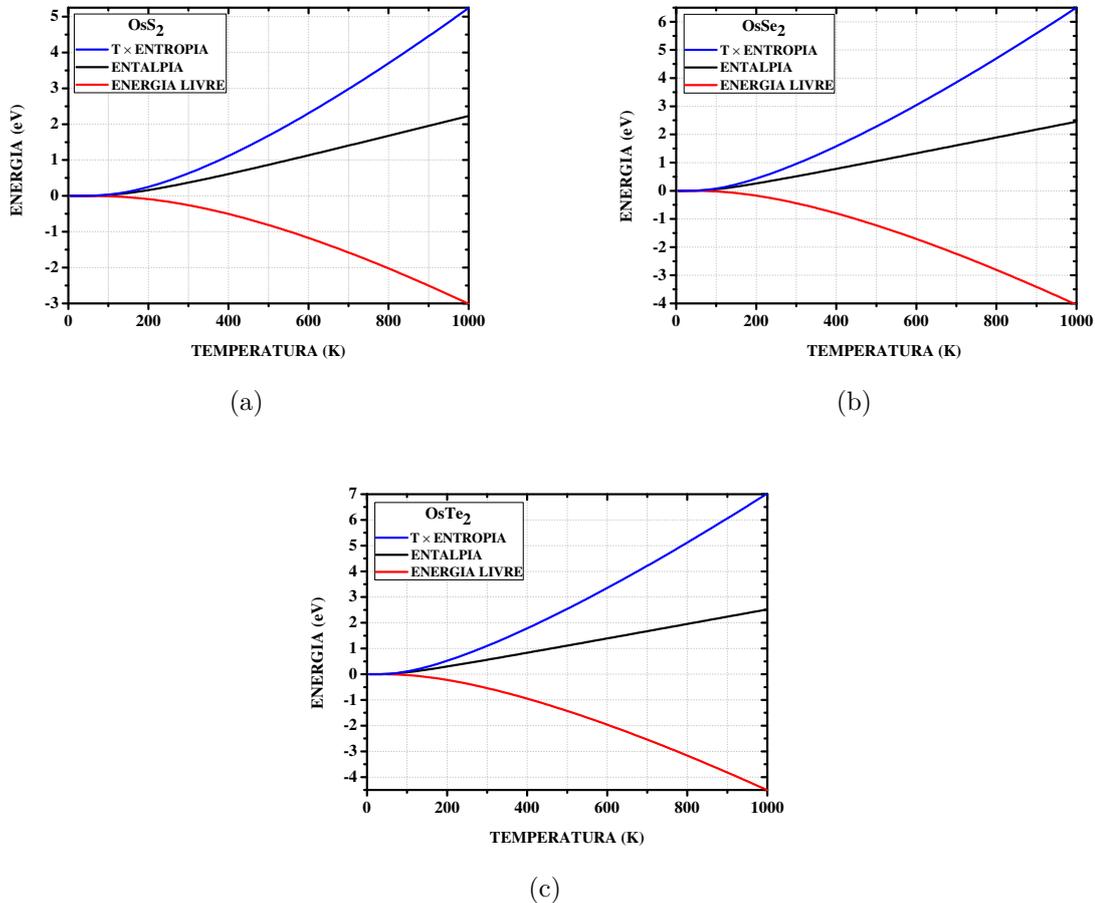
Desta forma, neste trabalho calculamos o produto da entropia e a temperatura $S \times T$, a entalpia H e a energia livre de Gibbs G. Os cálculos foram feitos para as estruturas dos TMDs OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$. Os resultados obtidos estão mostrados nos gráficos da Figura 16.

Observando os gráficos da Figura 16, temos que as curvas de $S \times T$ estão na cor azul, da entalpia (H) na cor preta e da energia livre de Gibbs (G) na cor vermelha. Além disso, podemos notar que as curvas da entropia vezes temperatura, de H e de G apresentam comportamentos similares para os três TMDs. Além disso, as três curvas que representam o comportamento de $S \times T$, H e G para os TMDs relacionam a energia (eV) e a temperatura (K). Devemos notar também que, as três propriedades tem um comportamento semelhante inicialmente (para temperatura mais baixas), mas para temperaturas superiores a mais ou menos 70 K as curvas começam a apresentar comportamentos distintos para os três TMDs tratados. As propriedades mencionadas foram calculadas para temperaturas que variaram de 0 até 1000 K.

Analisando as curvas de $S \times T$, podemos observar que elas apresentam um comportamento exponencial, onde o crescimento ocorre com o aumento da temperatura e que o TMD $OsTe_2$ cresce de forma mais rápida, em comparação aos outros dois TMDs, de modo que o valor de energia de S do $OsTe_2$ a temperatura de 1000 K é o maior entre os três TMDs, sendo de 7,0 eV. Para a mesma temperatura, o OsS_2 tem energia de 5,5 eV e o $OsSe_2$ de 6,5 eV para o potencial S .

A entalpia apresentou um comportamento de crescimento mais lento, em compara-

Figura 16 – Gráficos da Entalpia, Energia Livre e Temperatura \times Entropia para os TMDs: (a) OsS_2 ; (b) $OsSe_2$ (c) $OsTe_2$.



Fonte: autoria própria.

ção a $S \times T$, onde é possível observar um comportamento muito parecido para o $OsSe_2$ e o $OsTe_2$. Para a temperatura de 1000K, H apresenta energia de 2,23 eV para o OsS_2 , 2,45 eV para $OsSe_2$ e de 2,52 eV para o $OsTe_2$. O comportamento da entalpia é quase que linear para os três TMDs.

Já a energia livre de Gibbs apresenta um comportamento decrescente com o aumento da temperatura, onde o $OsTe_2$ apresenta o decréscimo mais rápido, em relação ao OsS_2 e o $OsSe_2$. Para a temperatura de 1000 K, os três TMDs apresentam valores de energia de -3 eV para o OsS_2 , -4 eV para o $OsSe_2$ e de -4,5 eV para o $OsTe_2$. Um fato importante que devemos destacar é que a energia Livre de Gibbs dos três TMDs apresenta valores negativos a partir de aproximadamente 70 K, o que indica a espontaneidade de reações químicas para a obtenção destes três TMDs.

3.5.2 Capacidade Térmica e Temperatura de Debye

A capacidade térmica (C) está relacionada a resistência ao incremento de temperatura de um material quando este recebe uma certa quantidade de calor. A capacidade térmica pode ser definida como a relação entre a quantidade de calor que o material recebe (Q) e a variação de temperatura provocada (ΔT), isto é: $C = Q/\Delta T$. A capacidade térmica depende da massa do material, de modo que a capacidade térmica por unidade de volume é a definição de uma propriedade física conhecida como calor específico. Para o limite que a variação de temperatura tende a zero, podemos definir a capacidade térmica a volume constante como sendo [78]:

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}, \quad (3.17)$$

de modo que o calor introduzido no sistema é igual a variação da energia interna.

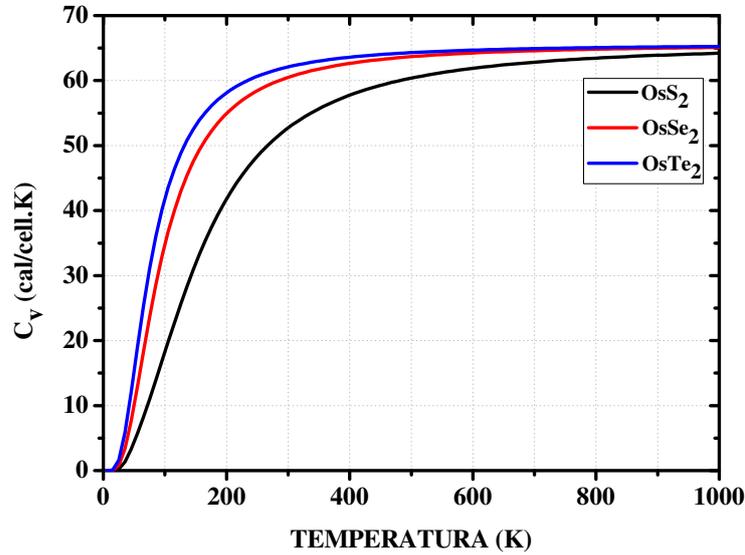
Considerando ainda as propriedades vibracionais, é possível calcular outra propriedade dos sólidos que é conhecida como temperatura de Debye (Θ_D). Debye desenvolveu um modelo para os sólidos cristalinos que considerou os modos normais de oscilação do cristal, de modo que Θ_D relaciona-se com as frequências dos modos normais de vibração do sólido [78, 2].

Desta forma, realizamos os cálculos da capacidade térmica e da temperatura de Debye para os TMDs que estamos estudando (OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$) através do funcional GGA-PBE. Os resultados estão mostrados nas Figuras 17 e 18.

Observando o gráfico que representa as capacidades térmicas do OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$ (Figura 17), é possível observar que para os três materiais C_V aumenta com a temperatura até atingir seu valor máximo, que ocorre numa temperatura de aproximadamente 700 K. Vale destacar que $OsTe_2$ (linha vermelha) apresenta a maior capacidade térmica entre os três materiais, seguido pelo $OsSe_2$ (linha azul) e pelo OsS_2 (linha preta).

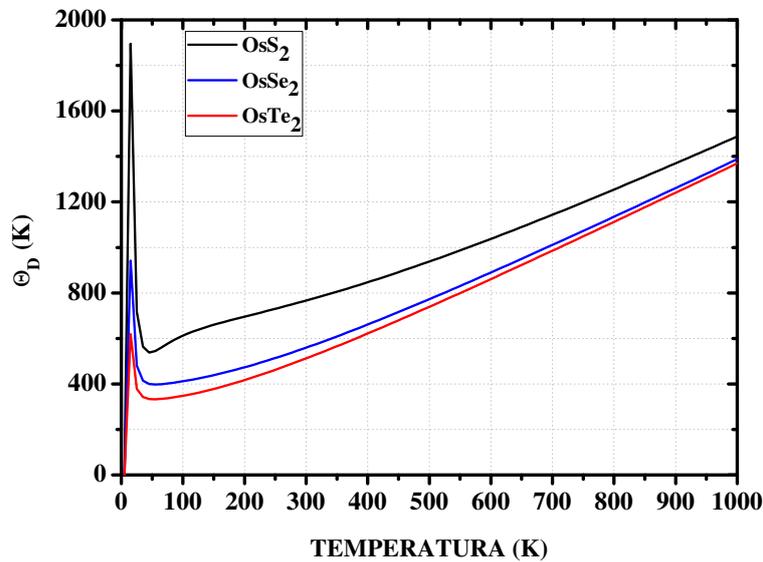
Já a temperatura de Debye (Figura 18) apresenta um pico para os três materiais para temperaturas próximas a 0 K, seguida de uma queda brusca até aproximadamente 50 K. Após isto, Θ_D apresenta um comportamento de crescimento quase que linear com a temperatura. Vale destacar que o pico maior é do OsS_2 (linha preta), onde a temperatura de Debye alcançada é de aproximadamente 1895 K para uma temperatura de aproximadamente 15 K. O $OsSe_2$ (linha azul) e o $OsTe_2$ (linha vermelha) também

Figura 17 – Gráfico das Capacidades Térmicas (C_V) a volume constante dos TMDs OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$ em função da temperatura.



Fonte: autoria própria.

Figura 18 – Temperatura Debye (Θ_D) dos TMDs em função da temperatura.



Fonte: autoria própria.

apresentam picos para a temperatura de Debye para uma temperatura de aproximadamente 15 K, mas após a queda deste pico, os valores de Θ_D destes materiais crescem com a temperatura ambiente atingindo valores maiores dos que os obtidos no pico inicial. Os valores de Θ_D para o OsS_2 apresenta valores superiores aos dos outros dois TMDs em todo o gráfico.

4 Considerações Finais

Neste trabalho realizamos um estudo teórico com a finalidade de obter algumas das propriedades de interesse de alguns materiais classificados como dicalcogenetos de metais de transição - TMDs. Para isso, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade, DFT, para estudarmos estes TMDs, que são formados por dois átomos (iguais) dos calcogênios e um metal de transição. Especificamente, os TMDs que estudamos são formados pelos calcogênios enxofre(S), selenio (Se) e telureto (Te) com o metal de transição ósmio (Os), de modo que os materiais formados tem as fórmulas OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$. A DFT foi utilizada para obter algumas das propriedades eletrônicas, ópticas, vibracionais e termodinâmicas destes TMDs por meio dos funcionais GGA-PBE e LDA-CAPZ. Os cálculos foram realizados no *software* CASTEP e as propriedades citadas, foram obtidas a partir de monocamadas dos TMDs OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$.

De um modo geral, os três materiais apresentaram características similares. Utilizando uma estrutura cúbica para a célula primitiva dos três materiais e, que tal estrutura foi estabilizada, então realizamos os cálculos das propriedades dos materiais. Dos resultados das bandas de energia, podemos afirmar que os três materiais apresentam *gaps* de energia, que indicam que os três TMDs são semicondutores e, além disso esses *gaps* são indiretos. O OsS_2 apresenta *gaps* de energia maiores que os do $OsSe_2$, que por sua vez apresenta *gaps* maiores que os do $OsTe_2$, independente do funcional utilizado. As bandas de energia mostraram ainda que para os três TMDs os resultados foram diferentes em relação a utilização dos funcionais LDA e GGA, de modo que nos três materiais os *gaps* obtidos por meio do funcional GGA foram maiores que os obtidos com o LDA. Esta diferença entre os funcionais também foi observada nos gráficos das densidades de estados (DOS) para os estados eletrônicos dos três TMDs. As propriedades ópticas indicaram que a absorção dos materiais ocorre na região do ultravioleta, o que pode viabilizar alguma aplicação dos materiais com a finalidade de absorver radiação deste tipo. Os resultados da absorção de cada material também foram distintos em relação a utilização dos funcionais GGA e LDA, o que também aconteceu com a função dielétrica. Podemos destacar que o $OsTe_2$ apresentou uma absorção maior que os outros dois TMDs.

Em relação a dispersão de fônons, foi possível observar que não apareceram frequên-

cias negativas, o que nos indica estabilidade da estrutura. Similarmente aos resultados de bandas e das propriedades ópticas, houve diferença entre a utilização dos funcionais LDA e GGA nos três TMDs, o que também foi observado na densidade de estados de fônons. Foi possível observar um *gap* entre os ramos fônicos do OsS_2 . A partir das propriedades vibracionais (fônons) foi possível obter as propriedades relacionadas aos potenciais termodinâmicos, bem como a capacidade térmica e a temperatura de Debye. Dos potenciais termodinâmicos, podemos inferir que a formação dos TMDs ocorrem por meio de processos espontâneos, visto que a energia de Gibbs dos três materiais foi negativa em boa parte do processo conforme o aumento da temperatura. O potencial temperatura vezes entropia mostrou-se crescente e com um comportamento exponencial, e a entalpia teve um comportamento de crescimento quase que linear, para os três TMDs, com o aumento da temperatura. A capacidade térmica dos três materiais mostrou um comportamento de crescimento com a temperatura, até um temperatura de aproximadamente 700 K e a temperatura de Debye (Θ_D) mostrou que os três materiais apresentam um pico de Θ_D próximo a temperaturas ambiente entre 0 e 50 Kelvin, seguidos de um crescimento mais suave para temperaturas superiores a estes valores.

Desta forma, mostramos neste trabalho características dos TMDs OsS_2 , $OsSe_2$ e $OsTe_2$ que podem servir de base para uma melhor compreensão das propriedades destes TMDs, bem como para possíveis aplicações que possam acontecer utilizando esses materiais. Trata-se de um estudo teórico, mas que, considerando que a teoria da DFT apresenta resultados satisfatórios, então a afirmação que este estudo traz contribuições para uma melhor compreensão dos TMDs estudados se mostra fundada.

Referências

- 1 MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, v. 38, n. 8, 1965. ISSN 00189219. Citado na página 14.
- 2 OLIVEIRA IVAN S. E JESUS, V. L. B. d. *Introdução à Física do Estado Sólido*. [S.l.]: Livraria da Física, 2017. 522 p. ISBN 9788578614874. Citado 11 vezes nas páginas 14, 40, 43, 44, 45, 52, 53, 57, 60, 61 e 67.
- 3 FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. C. Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009. ISSN 16787064. Citado na página 14.
- 4 FEDERICI, G.; SHAW, B. J.; HANDY, R. D. Toxicity of titanium dioxide nanoparticles to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): Gill injury, oxidative stress, and other physiological effects. *Aquatic Toxicology*, v. 84, n. 4, p. 415–430, 2007. ISSN 0166445X. Citado na página 14.
- 5 MARCONE, G. P. d. S. Nanotecnologia e Nanociência: Aspectos gerais, aplicações e perspectivas no contexto do Brasil. *Perspectivas da Ciência e Tecnologia*, v. 7, p. 1–24, 2015. Citado na página 14.
- 6 XU, M. et al. Graphene-like two-dimensional materials. *Chemical Reviews*, v. 113, n. 5, p. 3766–3798, 2013. ISSN 00092665. Citado na página 14.
- 7 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Citado na página 14.
- 8 VILAR, E. O.; SEGUNDO, J. E. D. V. Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016. ISSN 1809-8797. Citado na página 15.
- 9 ZHANG, K. et al. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): Synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 46, p. 11992–12022, 2017. ISSN 20507526. Citado na página 15.
- 10 PENG, Q.; JI, W.; DE, S. Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: Ab initio study. *Computational Materials Science*, Elsevier B.V., v. 56, p. 11–17, 2012. ISSN 09270256. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.12.029>>. Citado na página 15.
- 11 MANNIX, A. J. et al. Borophene as a prototype for synthetic 2D materials development. *Nature Nanotechnology*, Springer US, v. 13, n. 6, p. 444–450, 2018. ISSN 17483395. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41565-018-0157-4>>. Citado na página 15.
- 12 PENG, B. et al. The electronic, optical, and thermodynamic properties of borophene from first-principles calculations. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 16, p. 3592–3598, 2016. ISSN 20507526. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/c6tc00115g>>. Citado na página 15.

- 13 LALMI, B. et al. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Applied Physics Letters*, v. 97, n. 22, p. 2010–2012, 2010. ISSN 00036951. Citado na página 15.
- 14 OUGHADDOU, H. et al. Silicene, a promising new 2D material. *Progress in Surface Science*, Elsevier Ltd, v. 90, n. 1, p. 46–83, 2015. ISSN 00796816. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progsurf.2014.12.003>>. Citado na página 15.
- 15 DANTAS, M. A. et al. Electronic, magnetic and optical properties of penta-BN2 nanoribbons: A first principles study. *Computational Materials Science*, v. 190, n. January, p. 1–7, 2021. ISSN 09270256. Citado na página 15.
- 16 DONG, R.; KULJANISHVILI, I. Review Article: Progress in fabrication of transition metal dichalcogenides heterostructure systems. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, v. 35, n. 3, p. 15, 2017. ISSN 2166-2746. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1116/1.4982736>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 18.
- 17 KOLOBOV, A. V.; TOMINAGA, J. *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*. Springer International, 2016. ISBN 978-3-319-31450-1. Disponível em: <<http://www.springer.com/series/856>>. Citado 4 vezes nas páginas 15, 16, 17 e 18.
- 18 SANTOS, W. O. et al. First-Principle Study of Electronic and Vibrational Properties of Lateral Heterostructure Based on Transition Metal Dichalcogenide (TMDs). *Educação, Ciência e Saúde*, v. 7, n. 2, p. 60–72, 2020. Citado na página 15.
- 19 XU, R. et al. Computational design and property predictions for two-dimensional nanostructures. *Materials Today*, v. 21, n. 4, p. 391 – 418, 2018. ISSN 1369-7021. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136970211830097X>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- 20 COUTINHO, S. S. et al. 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 Ltd, v. 111, p. 25–33, 2017. ISSN 00223697. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.07.010>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.
- 21 WYPYCH, F. Dissulfeto de Molibdênio, Um Material Multifuncional e Surpreendente. v. 25, n. 1, p. 83–88, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 19.
- 22 CHOI, W. et al. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, The Author(s), v. 20, n. 3, p. 116–130, 2017. ISSN 18734103. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2016.10.002>>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 18 e 19.
- 23 SANTOS, W. O. *Propriedades eletrônicas, ópticas e vibracionais de nanoestruturas TMDs RuX₂ (X = S, Se e Te) via DFT*. 68 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Campina Grande, 2021. Citado na página 16.
- 24 REINA, N. J. F. *Estrutura Eletrônica em Materiais Bidimensionais: Dicalcogenetos de Metal de Transição (TMDs) e Bicamada De Sílica (SiO₂)*. 76 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2016. Citado na página 16.

- 25 KUC, A.; HEINE, T. The electronic structure calculations of two-dimensional transition-metal dichalcogenides in the presence of external electric and magnetic fields. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 9, p. 2603–2614, 2015. ISSN 14604744. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00276H>>. Citado na página 16.
- 26 BRITO, C. S. de. *Montagem de um Sistema de Micro-PL em Baixas Temperaturas Para o Estudo de Semicondutores Bidimensionais*. 77 p. Dissertação (Mestrado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2020. Citado na página 17.
- 27 WYPYCH, F.; WEBER, T.; PRINS, R. Defeitos superficiais em 2H-WS₂ observados por microscopia de tunelamento. *Química Nova*, v. 21, n. 1, p. 5–10, 1998. ISSN 0100-4042. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 19.
- 28 KADANTSEV, E. S.; HAWRYLAK, P. Electronic structure of a single mos₂ monolayer. *Solid State Communications*, v. 152, n. 10, p. 909–913, 2012. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109812000889>>. Citado na página 17.
- 29 AHMAD, S.; MUKHERJEE, S. A comparative study of electronic properties of bulk mos₂ and its monolayer using dft technique: Application of mechanical strain on mos₂ monolayer. *Graphene*, v. 03, p. 52–59, 01 2014. Citado na página 17.
- 30 ZHANG, Y. et al. Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂. *Nature Nanotechnology*, v. 9, n. 2, p. 111–115, 2014. ISSN 17483395. Citado na página 17.
- 31 CONG, C. et al. Synthesis and optical properties of large-area single-crystalline 2D semiconductor WS₂ monolayer from chemical vapor deposition. *Advanced Optical Materials*, v. 2, n. 2, p. 131–136, 2014. ISSN 21951071. Citado na página 17.
- 32 ZHAO, W. et al. Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of ws₂ and wse₂. *ACS Nano*, v. 7, n. 1, p. 791–797, 2013. PMID: 23256505. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nm305275h>>. Citado na página 17.
- 33 GUTIÉRREZ, H. R. et al. Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS₂ monolayers. *Nano Letters*, v. 13, n. 8, p. 3447–3454, 2013. ISSN 15306984. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 19.
- 34 KADANTSEV, E. S.; HAWRYLAK, P. Electronic structure of a single MoS₂ monolayer. *Solid State Communications*, v. 152, n. 10, p. 909–913, 2012. ISSN 00381098. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 19.
- 35 GOMES, D. d. S. *Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas e Estruturais das Heteroestruturas Laterais 2D TMDC-TMDC via DFT*. 113 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 19, 31 e 53.
- 36 YU, W. et al. Chemically Exfoliated VSe₂ Monolayers with Room-Temperature Ferromagnetism. *Advanced Materials*, v. 31, n. 40, p. 1–8, 2019. ISSN 15214095. Citado na página 19.

- 37 DU, J. et al. Elastic, electronic and optical properties of the two-dimensional PtX₂ (X=S, Se, and Te) monolayer. *Applied Surface Science*, Elsevier B.V., v. 435, p. 476–482, 2018. ISSN 01694332. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.106>>. Citado na página 19.
- 38 WANG, Y.; LI, Y.; CHEN, Z. Not your familiar two dimensional transition metal disulfide: Structural and electronic properties of the PdS₂ monolayer. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 37, p. 9603–9608, 2015. ISSN 20507526. Citado na página 19.
- 39 PANDEY, N.; KUMAR, A.; CHAKRABARTI, S. First principle study of temperature-dependent spin transport in VSe₂ monolayer. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 504, n. October 2019, p. 144411, 2020. ISSN 01694332. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144411>>. Citado na página 19.
- 40 LIU, G. et al. Strain dependent electronic and optical properties of PtS₂ monolayer. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 709, n. July, p. 65–70, 2018. ISSN 00092614. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.08.029>>. Citado na página 19.
- 41 SHOLL, D.; STECKEL, J. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. [S.l.]: Wiley, 2009. ISBN 9780470447703. Citado na página 21.
- 42 GRIFFITHS, D. *Mecânica quântica*. [S.l.]: Pearson Universidades, 2011. ISBN 9788576059271. Citado 3 vezes nas páginas 21, 22 e 23.
- 43 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado 4 vezes nas páginas 24, 25, 26 e 28.
- 44 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 30.
- 45 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927. ISSN 14698064. Citado na página 24.
- 46 FERMI, E. A statistical method for determining some properties of the atom. I. *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti*, v. 6, n. December, p. 602–607, 1927. ISSN 0001-4435. Citado na página 24.
- 47 DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. *Química Nova*, v. 24, n. 4, p. 501–508, 2001. ISSN 01004042. Citado na página 24.
- 48 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19273892002>>. Citado na página 25.

- 49 FRAZÃO, N. F. *Estudo de Estrutura Eletrônica de Nanofitas de Nitreto de Boro utilizando Cálculos de Primeiros Princípios*. Dissertação (Mestrado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO, 2009. Citado 7 vezes nas páginas 28, 31, 33, 37, 39, 46 e 47.
- 50 MARTIN, R. M. Solving kohn–sham equations. In: _____. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004. p. 172–186. Citado na página 36.
- 51 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996. ISSN 10797114. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 50.
- 52 PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8800–8802, 1986. ISSN 01631829. Citado na página 39.
- 53 PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 1986. Citado na página 39.
- 54 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*, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988. ISSN 01490370. Citado na página 39.
- 55 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988. ISSN 00219606. Citado na página 39.
- 56 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, v. 45, n. 23, p. 244–249, 1992. ISSN 24699969. Citado na página 39.
- 57 SIMON, S. H. *The Oxford Solid State Basics*. [S.l.: s.n.], 2013. 305 p. ISSN 1098-6596. ISBN 9788578110796. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 60.
- 58 KITTEL, C. *Introdução a física do estado sólido*. LTC, 2006. ISBN 9788521615057. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=RaMqGwAACAAJ>>. Citado 3 vezes nas páginas 40, 41 e 43.
- 59 ASHCROFT, N.; MERMIN, N.; OLIVEIRA, M. D. *Física Do Estado Sólido*. CENGAGE DO BRASIL, 2011. ISBN 9788522109029. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=gBITYgEACAAJ>>. Citado 7 vezes nas páginas 41, 43, 45, 46, 52, 60 e 61.
- 60 GROSSO, G.; PARRAVICINI, G. *Solid State Physics*. Elsevier Science, 2013. ISBN 9780123850317. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=ZJzmUAp0hMcC>>. Citado na página 42.
- 61 KISS, F. D. *Estudo de Primeiros Princípios do Mecanismo de Adsorção da Molécula de O₂ sobre a Superfície de CdTe(110)*. 96 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 2005. Citado na página 46.

- 62 BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, v. 26, n. 8, p. 4199–4228, 1982. ISSN 01631829. Citado na página 46.
- 63 COLUSSI, M. L. *Estudo Teórico da Estabilidade e Propriedades Eletrônicas de Defeitos em Nanotubos De GaN*. 96 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2008. Citado na página 47.
- 64 BYLANDER, D. M.; KLEINMAN, L. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, v. 48, n. 20, p. 1425–1428, 1982. Disponível em: <<http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.48.1425>>. Citado na página 48.
- 65 CLARK, S. J. et al. First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift fur Kristallographie*, v. 220, n. 5-6, p. 567–570, 2005. ISSN 00442968. Citado na página 49.
- 66 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 45, p. 566–569, Aug 1980. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>>. Citado na página 50.
- 67 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 23, p. 5048–5079, May 1981. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>>. Citado na página 50.
- 68 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. No Title. *Physical Review B*, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, 1976. Citado na página 50.
- 69 STINGL, T.; MULLER, B.; LUTZ, H. D. Crystal structure refinement of osmium(II) disulfide, OsS_2 . v. 162, n. 205, p. 161–162, 1992. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 52.
- 70 STASSEN, W. N.; HEYDIN, R. D. Crystal structures of $RuSe_2$, $OsSe_2$, $PtAs_2$, and $\alpha - NiAs_2$. *CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY*, v. 46, p. 2159–2163, 1968. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 52.
- 71 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*, v. 45, n. 12, p. 1391–1400, 1967. Disponível em: <<https://doi.org/10.1139/v67-230>>. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 52.
- 72 SILVA, A. M. *Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Vibracionais de Cristais do Ácido Aspártico (Asp): Simulações Computacionais no Formalismo DFT*. 150 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Ceará, 2015. Citado na página 53.
- 73 YOUNG, H.; FREEDMAN, R. *Física IV: Ótica e Física Moderna*. [S.l.]: Pearson Addison Wesley, 2008. Citado na página 53.
- 74 CALIL, V. L. e. *Desenvolvimento de substratos poliméricos avançados para aplicação em dispositivos orgânicos flexíveis*. 109 p. Dissertação (Mestrado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio, 2010. Citado na página 53.

- 75 SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, v. 49, n. 2, p. 299–312, aug 2010. ISSN 09270256. Citado na página 53.
- 76 CATTANI, M.; BASSALO, J. M. Entropia, reversibilidade, irreversibilidade, equação de transporte e teorema H de Boltzman e o teorema do retorno de Poincaré. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 30, n. 2, 2008. ISSN 01024744. Citado na página 63.
- 77 SANTOS, C. A. S. dos. *Propriedades eletrônicas, ópticas e vibracionais da região C-terminal da Fosfolipase A₂ LYS 49*. 81 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Campina Grande, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 64.
- 78 OLIVEIRA, M. de. *Termodinâmica*. [S.l.]: Livraria da Física, 2005. ISBN 9788588325470. Citado na página 67.