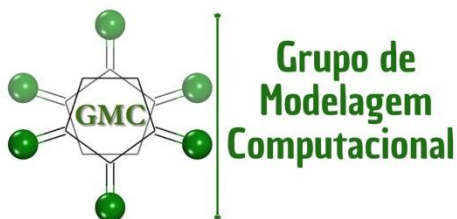




UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AEROESPACIAL DA
REDENORDESTE AEROESPACIAL (RNA) – POLO MA
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS AEROESPACIAIS

ANDRÉ LUIS RODRIGUES MATHIAS

**PROPRIEDADES FÍSICAS DAS NANOESTRUTURAS 2D DOS
DICALCOGENETOS DO TIPO XY_2 (X= Mo, W; Y= S,Se) VIA TEORIA DO
FUNCIONAL DA DENSIDADE**



São Luís - MA
2022

ANDRÉ LUIS RODRIGUES MATHIAS

**PROPRIEDADES FÍSICAS DAS NANOESTRUTURAS 2D DOS
DICALCOGENETOS DO TIPO XY_2 (X= Mo, W; Y= S, Se) VIA TEORIA DO
FUNCIONAL DA DENSIDADE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial da Universidade Estadual do Maranhão, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências Aeroespaciais.

Orientador: Prof. Dr. Edvan Moreira

São Luís - MA

2022

Mathias, André Luis Rodrigues.

Propriedades físicas das nanoestruturas 2D dos dicalcogenetos do tipo XY_2 (X= Mo, W; Y= S,Se) via teoria do funcional da densidade / André Luis Rodrigues Mathias. - São Luís, 2022.

... f

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Aeroespaciais, Universidade Estadual do Maranhão, 2022.

Orientador: Prof. Dr. Edvan Moreira.

1.Nanoestruturas. 2.Modelagem computacional. 3.DFT. 4.Dicalcogenetos
I.Título.

CDU: 530.145:004.9

ANDRE LUIS RODRIGUE MATHIAS

**PROPRIEDADES FÍSICAS DAS NANOESTRUTURAS 2D DOS
DICALCOGENETOS DO TIPO XY_2 (X= Mo, W; Y= S,Se) VIA TEORIA DO
FUNCIONAL DA DENSIDADE**

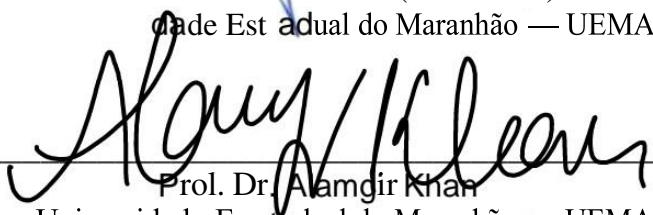
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial da Universidade Estadual do Maranhão, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciências Aeroespaciais.

Aprovado em: 16 de Dezembro de 2022.

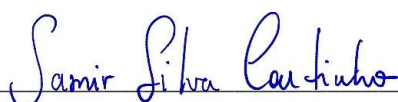
Banca Examinadora



Prof. Dr. Edvan Moreira (Orientador) Universidade Estadual do Maranhão — UEMA



Prof. Dr. Alamgir Khan
Universidade Estadual do Maranhão — UEMA



Prof. Dr. Samir Silva Coutinho
Instituto Federal do Maranhão – IFMA

Dedico esse trabalho a Deus, meu
baluarte, à minha esposa Suelma
Lôbo Mathias e aos meus filhos Luis
André e João Luis.

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes”.
(Issac Newton)

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, pelo dom da vida e por sua infinita misericórdia em ter me concedido saúde durante os dias difíceis para continuar seguindo em busca dos meus objetivos. A minha família, por toda ajuda, ensinamento, confiança e apoio que sempre depositaram em mim para que eu pudesse realizar os meus sonhos. A todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho, especialmente meu orientador Edvan Moreira e ao programa de pós-graduação em engenharia aeroespacial.

RESUMO

Os nanomateriais de dicalcogeneto de metal de transição ou TMDs são uma classe de materiais com uma razão estequiométrica do tipo XY_2 , onde X é um metal de transição e Y é um calcogênio, caracterizado pela ligação covalente entre os elementos X e Y exibindo uma polarização causada pela transferência de elétrons entre átomos. Esses materiais apresentam uma variedade de morfologias, desde materiais tridimensionais até materiais unidimensionais, mas, na forma de camadas bidimensionais, apresentam uma variedade de comportamentos, tornando-os convenientes para diversas aplicações industriais. Neste estudo, modelamos e analisamos computacionalmente as propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e termodinâmica, através da teoria DFT (Teoria do Funcional da Densidade) para as nanoestruturas de MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$ e WSe_2 , levando em consideração as aproximações: a aproximação de densidade local (LDA) e aproximação do gradiente generalizado (GGA) para obter a estrutura otimizada com energia no estado fundamental. Os parâmetros estruturais calculados aproximam-se dos dados experimentais e teóricos existentes na literatura, e mesmo o *bandgap* de energia os caracteriza como semicondutores. As densidades de estado total (DOS) e parcial (PDOS) foram estimadas, indicando as contribuições dos orbitais atômicos, as absorções de luz ao longo dos planos de polarização demonstram possíveis aplicações como sensores na faixa ultravioleta e visível. Por fim, se analisa os potenciais termodinâmicos e calor específico em função da temperatura.

Palavras Chave: Nanoestruturas, Modelagem Computacional, DFT, Dicalcogenetos.

ABSTRACT

The Transition Metal Dichalcogenide nanomaterials or TMDs are a class of materials with a stoichiometric ratio of the type XY_2 , where X is a transition metal and Y is a chalcogen, characterized by covalent bonding between X and Y elements exhibiting a polarization caused by the transfer between atoms. These materials exhibit a variety of morphologies, from three-dimensional materials to one-dimensional materials, but in the form of two-dimensional layers, they exhibit a variety of behaviors, making them suitable for various industrial applications. In this study, we model and analyze computationally the structural, electronic, optical and thermodynamic properties through DFT theory (Density Functional Theory) for MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$ and WSe_2 nanostructures, taking into the approximations: the local density approximation (LDA) and the generalized gradient approximation (GGA) of the optimized structure with energy in the fundamental state. The calculated structural parameters approximate the existing experimental and theoretical data in the literature, and even the energy bandgap characterizes them as semiconductors. The total (DOS) and partial (PDOS) state densities were estimated, indicating the contributions of the atomic orbitals, the light absorptions along polarization planes demonstrate possible applications as sensors in the ultraviolet and visible range. Finally, thermodynamic potentials and specific heat as a function of temperature are analyzed.

Keywords: Nanostructures, Computational Modeling, DFT, Dichalcogenides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Marco histórico da Nanociência e Nanotecnologia.	13
Figura 2 – A nanociência X nanotecnologia.	14
Figura 3 – Etapas de intercalação e esfoliação de MoS ₂	16
Figura 4 – Disseleneto de tungstênio.	18
Figura 5 - Representação gráfica da interdependência das variáveis básicas do DFT. .	26
Figura 6 - Ciclo de autoconsistência.	29
Figura 7 - (a) Representação da célula com esferas rígidas, (b) Representação átomos reduzidos.	33
Figura 8 - Agregado de átomos, formado por uma célula primitiva.....	33
Figura 9 - Célula unitária com parâmetro celular de rede.....	34
Figura 10- Classificação das redes Bravais.	35
Figura 11 – Estrutura cúbica do (Na Cl).	36
Figura 12 - A esquerda: Raios-X incidentes refletidos em planos do cristal representado na Fig. 11. A direita diferença entre as distâncias percorridas pelos raios refletidos por dois planos vizinhos.....	37
Figura 13 - Difratoograma do pó teórico obtido para o composto de NaCl utilizando $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$	38
Figura 14 – Célula primitiva das nanoestruturas do tipo XY ₂ (X=Mo,W; Y=S,Se): MoS ₂ , WS ₂ , MoSe ₂ e WSe ₂ . (a) célula replicada nas direções dos parâmetros a e b.....	46
Figura 15 – Comparação entre os <i>bandgaps</i> mínimos de Kohn-Sham para MoS ₂ , WS ₂ , MoSe ₂ e WSe ₂ obtidos a partir dos funcionais de correlação de troca LDA-CAPZ (quadrados pretos) e GGA-PBE-TS (círculos vermelhos).....	48
Figura 16 – (a) estruturas de banda de Kohn-Sham e (b) densidade de estados total (DOS) para o MoS ₂ (linha sólida preta), WS ₂ (linha tracejada vermelha), MoSe ₂ (linha pontilhada verde) e WSe ₂ (linha tracejada azul) usando LDA funcional de troca de correlação.....	49
Figura 17 – (a) estruturas de banda de Kohn-Sham e (b) densidade de estados total (DOS) para o MoS ₂ (linha sólida preta), WS ₂ (linha tracejada vermelha), MoSe ₂ (linha pontilhada verde) e WSe ₂ (linha tracejada azul) usando GGA-PBE-TS funcional de troca de correlação.....	50
Figura 19 – Densidades de Estados Parciais (PDOS) estruturas do tipo XY ₂ utilizando a aproximação GGA. Linha sólida em preto designa o PDOS dos orbitais s, linha	

tracejada em vermelho os orbitais p, e as linhas pontilhadas em azul estão associadas aos orbitais d.....53

Figura 20 – Absorção óptica (cm^{-1}) versus o comprimento de onda (nm) para as estruturas de MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 e WSe_2 , em diferentes planos cristalinos: [001],[010], [100], [101], [110], [111] e a amostra policristalina (Poly), utilizando o funcional LDA..54

Figura 21 – Absorção óptica (cm^{-1}) versus o comprimento de onda (nm) para as estruturas de MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 e WSe_2 , em diferentes planos cristalinos: [001], [010], [100], [101], [110], [111] e a amostra policristalina (Poly), utilizando o funcional GGA.....55

Figura 22 – Energia (eV) versus Temperatura (K), para as estruturas MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 e WSe_257

Figura 23 – (a) Capacidades Térmicas (C_v) a volume constante dos TMDs e (b) Temperatura Debye (Θ_D) dos TMDs em função da temperatura, para as estruturas MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 e WSe_258

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades físicas, eletrônicas e ópticas de alguns dicalcogenetos de metais de transição.	15
Tabela 2 - Parâmetros de rede (a, b e c) e distâncias interatômicas em Å, das estruturas do tipo XY ₂ , comparados entre os valores experimentais e teóricos.....	46
Tabela 3 – Os bandgaps calculados (em eV) no K-point dos cálculos DFT para MoS ₂ , WS ₂ , MoSe ₂ e WSe ₂ . LDA-CAPZ e GGA-PBE-TS representam os funcionais de troca e correlação usados em nossos cálculos, comparando a dados Experimentais (Exp.) e teóricos com diferentes métodos.....	51

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA.....	12
1.2 DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	15
1.2.1 MoS ₂ - Dissulfeto de molibdênio.....	15
1.2.2 WS ₂ - Dissulfeto de Tungstênio	16
1.2.3 MoSe ₂ - Disseleneto de molibdênio.....	17
1.2.4 WSe ₂ - Disseleneto de tungstênio	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1 MECÂNICA QUÂNTICA.....	19
2.2 APROXIMAÇÃO de BORN- OPPENHEIMER.....	21
2.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE – DFT	23
2.3.1 Os Teoremas de Hohenberg – Kohn	25
2.3.2 Método de Kohn – Sham	26
2.3.3 Base de ondas planas	29
2.3.4 Psedopotenciais	31
2.3.5 Convergência do cálculo com ondas planas.....	31
2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	32
2.5 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	38
2.6 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS	40
3 METODOLOGIA.....	43
3.1 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL E EQUIPAMENTOS.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1 OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRICA	44
4.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS.....	47
4.2.1 Estrutura de Bandas e Densidades de Estados Totais (DOS).....	47
4.2.2 Densidades de Estados Parciais (PDOS).....	51
4.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS	53
4.4 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	55
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	59
REFERÊNCIAS	60

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a criação de dispositivos eletrônicos em escala industrial desencadeou enormes avanços tecnológicos. Portanto, há uma necessidade cada vez maior de miniaturizar esses dispositivos, buscar maior eficiência no consumo de energia e maior velocidade, além de incentivar cientistas e engenheiros a desenvolver pesquisas em nanotecnologia. Para a engenharia aeroespacial, este é atualmente um campo muito promissor, buscando descobrir e criar tecnologias com as mais diversas aplicações em nossa sociedade. Nas últimas décadas, a pesquisa no campo da nanotecnologia tem sido amplamente desenvolvida em trabalhos teóricos e experimentais. Este ramo de pesquisa permite o desenvolvimento de uma diversidade de dispositivos eletrônicos, tais como: microprocessadores e nano-componentes em placas gráficas, processadores para *smartphones* e *tablets*, e uma variedade de dispositivos utilizados na indústria do entretenimento (videogames e seus acessórios). Portanto, nas últimas décadas, a nanotecnologia tem estimulado um interesse importante na pesquisa de sistemas de baixa dimensão. Isso se deve às propriedades singulares dessas nanoestruturas devido às limitações de espaço. Grupos como poços quânticos (restritos a uma direção espacial), pontos quânticos (restritos a três direções espaciais), fios quânticos (apenas um grau de liberdade) e compostos de materiais semicondutores, têm sido alvo de pesquisas aprofundadas destinadas a desenvolver transistores e circuito eletrônico para futura aplicação em equipamentos eletrônicos. Nos últimos anos, a ciência tem demonstrado grande interesse na criação de cristais atômicos nanoestruturados bidimensionais, que podem ser considerados um plano de espessura atômica, derivado de cristais em massa. Durante décadas, foi ajustado que esses materiais bidimensionais (2D) não poderiam existir na forma livre porque eles reverteriam para cristais tridimensionais (3D). As flutuações térmicas nessas redes podem causar deslocamentos atômicos, que em qualquer temperatura finita serão comparáveis à distância entre os átomos, tornando a estrutura instável.

Desse modo, o objetivo geral desse estudo é modelar através do uso de simulação computacional as propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e termodinâmicas das nanoestruturas MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 e WSe_2 por meio da Teoria Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*). Assim como utilizar dois métodos de aproximação de Aproximação de Densidade Local (LDA) e aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) buscando comparar o estudo com a literatura.

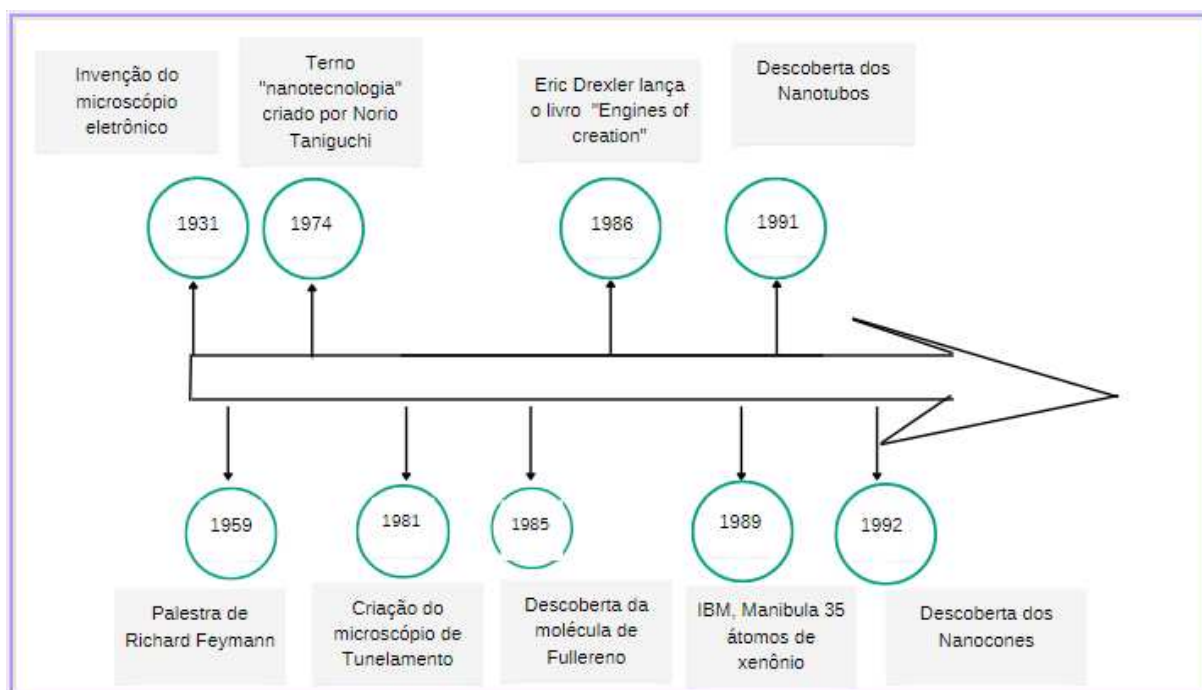
1.1 NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

Nas últimas décadas, o prefixo "nano" e várias outras palavras têm sido cada vez mais usados, mais comumente nas áreas de ciência e tecnologia. Este prefixo está relacionado a uma ordem de magnitude, representando um bilionésimo de uma coisa, ou seja 10^{-9} . Desta forma, os termos nanociência e nanotecnologia, respectivamente, referem-se à pesquisa e aplicação técnica de objetos e equipamentos que tenham pelo menos um tamanho físico menor ou próximo a dezenas de nanômetros. O termo "nano" (em grego "anão") é um prefixo usado na ciência para indicar um bilionésimo, logo um nanômetro (1nm) corresponde a um bilionésimo de um metro e, portanto, o termo "Nano", é um métrico, não um objeto. (LÊDO, 2006, p. 1).

A ideia da nanotecnologia foi abordada pela primeira vez em 1959 por Richard Feynman no Instituto de Tecnologia da Califórnia em 29 de dezembro de 1959 em uma palestra a qual o título principal era "There is plenty of room the bottom", que nesse enfoque o principal objetivo era o fato da dimensão atômica abordar diferentes leis, fazendo com que fossem levantadas novas possibilidades e esperado novos efeitos. Em 1974, o professor Norio Taniguchi, da Universidade de Tóquio, usou o termo nanotecnologia pela primeira vez para descrever tecnologias que permitem a construção de materiais em nanoescala.

O conceito popularizou-se após a publicação do Livro de Erick Drexler em 1986, "*Engines of creation*", alguns autores acreditam que o filme "*Fantastic Voyage*" (Viagem Fantástica), lançado em 1966, foi baseado no livro de Isaac Asimov, como sendo um dos primeiros a revelar as ideias da nanotecnologia para a população (ALVES, 2010). A Figura 1 abaixo mostra o marco histórico e evolução da nanociência.

Figura 1 – Marco histórico da Nanociência e Nanotecnologia.



Fonte: Instituto Inovação (2005).

Segundo Fillipponi e Sutherland (2013), a nanotecnologia se refere à produção, projeto, composição e aplicação de estruturas, sistemas e dispositivos de controle com formas e tamanhos em escala nanométrica. Esses sistemas são baseados na manipulação e controle de átomos e moléculas e integração. Materiais, estruturas, componentes e sistemas são formados em nano escala. Em outras palavras, é a aplicação da nanociência na modelagem constituindo dispositivos mais práticos que promovem a distribuição, o acesso e o uso da sociedade contemporânea (FILLIPPONI; SUTHERLAND, 2013, págs. 19-29). Portanto, a nanotecnologia é considerada um campo promissor, pois seu uso na produção de novas tecnologias e equipamentos pode mudar a vida da sociedade contemporânea e mudar completamente o nosso modo de vida, comunicação e trabalho permitindo o desenvolvimento de novas técnicas da Física e Química e também de novos equipamentos que permitiram a pesquisa em escala atômica, e assim a capacidade de manipulação de átomos (MOREIRA, 2020). A figura 2 ilustra as bases para da nanociência e nanotecnologia.

Figura 2 – A nanociência X nanotecnologia.



Fonte: Google imagem, 2021.¹

Desta maneira, a relevância adquirida pela nanotecnologia torna-se de suma importância, nas manipulações com os desenvolvimento de novas técnicas da química e física. Observa-se que a ideia central da nanotecnologia é idealizar e produzir dispositivos moleculares milhares de vezes menores do que um fio de cabelo humano por meio da manipulação separada de átomos e moléculas, e ser capaz de construir outros equipamentos e máquinas para encaixar as moléculas uma a uma, demonstrando uma grande precisão, eficiência e redução de custos, visto que a principal matéria-prima utilizada são os átomos e os mesmos são encontrados na natureza. (OLIVEIRA, 2018).

1.2 DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Os dicalcogenetos de metais de transição (TDM's) são geralmente representados pela fórmula XY_2 onde M são os metais de transição (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) e Y os calcogênios (S, Se, Te). Uma grande variedade de combinações pode ser encontrada, resultando em mais de 40 diferentes compostos com propriedades eletrônicas que podem ser de isolantes, semicondutores, metais ou supercondutores (GEIM, 2013). As propriedades de alguns destes materiais são exibidas na Tabela 1.

Tabela 1- Propriedades físicas, eletrônicas e ópticas de alguns dicalcogenetos de metais de transição.

PROPRIEDADES	MoS ₂	MoSe ₂	WS ₂	WSe ₂
Densidade (Kg/m ³)	5060	6980	7500	9200
Peso (g/mol)	160,07	253,89	247,98	341,78
Estruturas Cristalinas	2Hc	2Hc	2Hc	2Hc
Parâmetro A e C de Rede (Å)	3,16 12,29	3,28 12,92	3,15 12,32	3,28 12,93
Ponto de Fusão (°C)	1185	>1250	1250	>1250
Banda gap Indireto do Bulk (eV)	1,23-129	1,09	1,35	1,2
Banda gap indireto de uma Monocamada (eV)	1,90	1,56	2,1	1,73

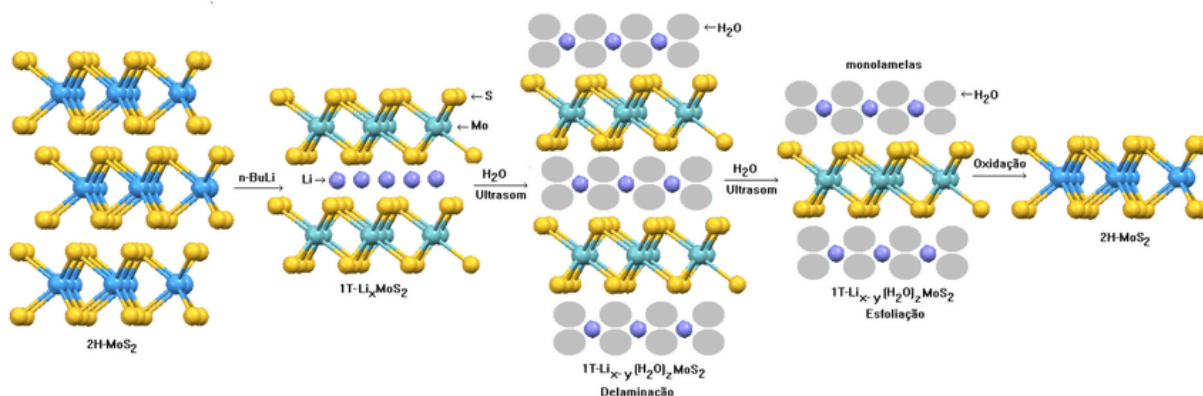
Fonte: Zhu (2011).

1.2.1 MoS₂ - Dissulfeto de molibdênio

MoS₂ pertence à classe de materiais lamelares que são compostos cristalinos com estruturas bidimensionais, formados pelo empacotamento de camadas ou lamelas, ao longo de um eixo cristalográfico. As lamelas são obtidas através da interação entre átomos de lamelas adjacentes, dada por interação de van der Waals (SCHOONHEYDT, 1999; ALBERTI, 1996). O distanciamento entre os baricentros de duas lamelas é chamado de distância interlamelar ou espaçamento basal. Estas estruturas lamelares podem ser clivadas formando camadas atômicas autônomas. Ao clivar a estrutura, uma das dimensões é confinada e se obtém materiais

bidimensionais (2D). A energia necessária para promover a esfoliação deste material depende da energia de superfície como mostra a figura a seguir (energia necessária para criar novas superfícies), que para o MoS_2 é cerca de $70 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$.

Figura 3 – Etapas de intercalação e esfoliação de MoS_2 .



Fonte: Google Imagem, 2021.¹

Há na literatura uma grande variedade de rotas de síntese para obtenção de nanoestruturas de MoS_2 , incluindo a deposição química de vapor de metal ou deposição de precursor orgânico, transporte a alta temperatura, estratégias de decomposição ou de recozimento, micela inversa, processos solvatotérmicos, esfoliação e sínteses sonoquímicas (YU, 2017).

1.2.2 WS_2 - Dissulfeto de Tungstênio

O WS_2 vem sendo objeto de muitos estudos, devido às suas propriedades elétrica, óptica, fotoelétrica e química, incluindo células solares e fotoeletrodos. O WS_2 possui diversas aplicações e pode ser produzido por diversas técnicas experimentais, como deposição de banho químico, sendo que a temperatura do banho tem efeito direto nas propriedades físicas do filme resultante, e nas técnicas de recozimento.

Em regra, a produção dos filmes finos de WS_2 é dada por deposição em banho químico em meio alcalino à temperatura ambiente; porém existem na literatura científica várias condições de preparação do filme fino de WS_2 (HANKARE, 2009).

¹ Disponível em < http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=176 >

Devido as suas características, tais como: crescimento uniforme, boa aderência e coloração amarelada, energia de *band gap* de 1,36 eV (determinado pela técnica do espectro de absorção óptica, usando um espectrofotômetro ultravioleta) e condutividade elétrica da ordem de $10^{-3} \Omega \cdot cm^{-1}$ do filme fino de WS_2 , o que corresponde a um mecanismo semicondutor, tornando-se um material com uma grande aceitação no mercado (HANKARE, 2009).

1.2.3 $MoSe_2$ - Disseleneto de molibdênio

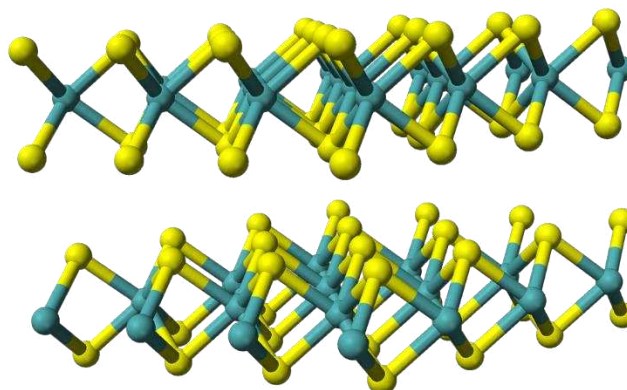
É um composto inorgânico de Molibdênio e Selênio, e sua estrutura é semelhante à do MoS_2 (GREENWOOD, 1997). Os compostos desta categoria são conhecidos como dichalcogenetos de metais de transição, abreviados por TDM's. Esses compostos, como o nome sugere, são constituídos por metais de transição e elementos do grupo 16 da tabela periódica. Comparado ao MoS_2 , o $MoSe_2$ exibe maior condutividade elétrica (EFTERKHARI, 2017). Como muitos TMD's, $MoSe_2$ é um material em camadas com forte ligação no plano e fracas interações fora do plano. Essas interações levam à esfoliação em camadas bidimensionais de espessura de célula unitária única (WANG 2012).

A forma mais comum desses TDM's tem três camadas de molibdênio imprensadas entre os íons de selênio, causando uma coordenação de ligação de metal prismática trigonal, mas é octaédrica quando o composto é esfoliado. O íon metálico nestes compostos é rodeado por seis Se_2 -íons. (WANG 2012).

1.2.4 WSe_2 - Disseleneto de tungstênio

Comparado com outros materiais da mesma família, o disseleneto de tungstênio (WSe_2) é um metal de transição duplamente calcificado que tem sido relativamente pouco estudado e recentemente atraiu atenção científica por suas possíveis aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos (JARIWALA, 2014). WSe_2 (Fig. 4) possui duas formas polimórficas principais: prismática triangular ($2H-WSe_2$), monocamada 1H com propriedades semicondutoras e boa estabilidade, e octaédrica ($1T-WSe_2$) com propriedades metálicas e instáveis (ATACA, 2012).

Figura 4 – Disseleneto de tungstênio.



Fonte: Goolge Imagens, 2022.²

As propriedades elétricas têm sido extensivamente estudadas devido às suas propriedades semicondutoras. No entanto, pouco tem sido feito para verificar suas propriedades mecânicas, pois suas possíveis aplicações não são de natureza estrutural. Sabe-se que pode ser utilizado em dispositivos flexíveis com relações de curvatura de até 2% sem alterar as propriedades (DAS, 2015).

² Disponível em < https://stringfixer.com/pt/Tungsten%28IV%29_sulfide>

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, aborda-se uma revisão da bibliografia a fim de apresentar os fundamentos deste trabalho. Primeiramente trará aspectos da Mecânica Quântica e seus principais aspectos históricos. Após isso, apresentam-se as aproximações necessárias para o entendimento do método DFT, e por fim, trata-se do método DFT propriamente dito, com seus teoremas fundamentais e uma breve comparação com métodos mais antigos de cálculo, além de apresentar também os Métodos de Ondas Planas e Pseudopotenciais. Para um melhor entendimento, foi demonstrado um pouco dos aspectos históricos da Difração de Raios-X, além das principais definições de algumas propriedades físicas.

2.1 MECÂNICA QUÂNTICA

Na década de 1920 descobriu-se uma teoria que tornaria-se o veículo parte de todo conhecimento relacionado à estrutura da matéria, a chamada Mecânica Quântica. Ela é responsável por todo embasamento teórico a cerca do comportamento das moléculas, átomos e partículas subatômicas, tornando-se dessa forma, a teoria científica mais abrangente e precisa de todos os tempos (CHIBENI, 2001).

É uma ferramenta utilizada para estudar e compreender fenômenos microscópicos envolvendo o campo atômico, com base em um conjunto de premissas estabelecidas e testadas através de fatos experimentais, atualmente baseados em pesquisas estruturais microscópicas e dos sólidos. (FAZZIO, CANUTO e VIANNA, 2018).

Uma questão central nesta história é se existe uma única mecânica quântica ou duas mecânicas quânticas distintas — mecânica matricial e mecânica ondulatória. Esta questão é diferente daquela de várias interpretações da mecânica quântica. É possível realizar experimentos ou observações na tentativa de determinar se uma teoria é melhor que outra; mas não é possível realizar um experimento para determinar se uma teoria explica melhor que outra. Se dois métodos diferentes relacionados a uma teoria levam a resultados experimentais diferentes, então são duas teorias diferentes e não devem ser consideradas como uma simples explicação da mesma teoria (GRECA, 2011).

Os conceitos clássicos que giram em torno das teorias clássicas e estatísticas e do eletromagnetismo eram insuficientes para a validação do fenômeno microscópico, nascendo então a chamada “Antiga Mecânica Quântica” tendo como referências as teorias do Quanta de Planck (1900), efeito fotoelétrico de Einstein

(1905), Teoria de Bohr (1913) e a teoria do dualismo Onda-Partícula de Broglie (1924).

Para preencher as lacunas ainda existente de algumas teorias que a mecânica quântica não explicava, Heisenberg (1925) desenvolveu a "mecânica matricial", que implica em modelos puramente matemáticos, e quase simultaneamente, Schrödinger (1926) desenvolveu a "mecânica ondulatória", embora impreciso, com um aspecto mais físico. As imprecisões foram desaparecendo com a aplicação da teoria do Spin de Pauli (1924) e energia positiva e negativa de Dirac (1926). Assim, essas teorias são conhecidas como "Mecânica Quântica Moderna" (MOREIRA, 2020).

A mecânica quântica atual utilizada pelos pesquisadores não pode ser confundida com a teoria de Heisenberg, Born e Jordan, de Dirac, nem a teoria de Schrödinger; no entanto, é uma teoria que reúne alguns aspectos de cada uma dessas teorias, mas não reproduz exatamente nenhuma delas.

O modelo matemático para estudo das leis do movimento ondulatório se dava então através das partículas de quaisquer sistemas proposto por Schrödinger como mostra a equação 1:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right] \psi_i = E_i \psi_i, \quad (1)$$

sendo que, m representa a massa da partícula cujo comportamento dinâmico se descreve.

V é uma função que representa a energia potencial da partícula que contem informações sobre como o exterior age sobre uma partícula;

∇^2 é a variável do espaço e, $\hbar$ é a constante de Planck igual a $6,63 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$, normalizada presente em grande parte nas equações da Física Quântica.

ψ_i é a função de onda ou a função de estado da partícula e, o termo entre colchete é conhecido como o operador hamiltoniano $\hat{H}$, de modo que a equação descreve-se da seguinte forma:

$$\hat{H} \psi_i = E_i \psi_i. \quad (2)$$

Ainda podemos utilizar a notação formulada por Dirac, a notação de braket, tendo que a função de estado pode ser expressa por: $\psi_i = |\psi_i\rangle$, assim a Equação (2) é descrita como:

$$\hat{H} |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle. \quad (3)$$

Como já exposto, a mecânica quântica é fundamentada por um conjunto de postulados (COURTEILLE, 2014):

Postulado 1. O estado de um sistema é descrito por uma função ψ das coordenadas das partículas e do tempo. Essa função contém todas as informações que podem ser determinadas sobre o sistema, $|\psi(x, t)\rangle$.

Postulado 2. A toda propriedade física A , associamos um operador observável $\hat{A}$, correspondente a um operador hermitiano linear, agindo sobre o espaço de Hilbert das funções de onda,

$$\hat{A}|\psi_i\rangle = a_i|\psi_i\rangle. \quad (4)$$

Postulado 3. Os únicos valores possíveis que podem resultar de medições da propriedade fisicamente observável A são os autovalores na equação (4), onde $\hat{A}$ é o operador que corresponde à propriedade A .

Postulado 4. Se $\hat{A}$ é um operador hermitiano linear que representa uma propriedade fisicamente observável, então as autofunções $|\psi_i\rangle$ de $\hat{A}$ formam um conjunto completo de forma que:

$$\psi = \sum_i a_i |\psi_i\rangle. \quad (5)$$

Postulado 5. Se $|\psi(x, t)\rangle$ é a função de estado normalizada de um sistema no tempo t , então o valor médio de um observável físico A no momento t é:

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle. \quad (6)$$

2.2 APROXIMAÇÃO de BORN- OPPENHEIMER

As equações de Schrodinger podem ser resolvidas de formas exatas apenas para sistemas que possuem um único elétron, como é o caso do átomo de hidrogênio (H) ou até mesmo a molécula ionizada de hidrogênio. No entanto, para resolução de sistemas que apresentem mais de um elétron, é necessária a utilização de sistemas aproximações que facilitem a resolução do problema. Ao longo dos anos, vários métodos de aproximação foram desenvolvidos, esses se aplicam a átomos, moléculas e sólidos.

Dentre os métodos de aproximação utilizados destacam-se os *semi-empíricos* e *ab initio*, onde utilizam parâmetros experimentais e constantes universais em suas equações. Desta forma, podem-se descrever propriedades eletrônicas e estruturais de moléculas e sólidos. No entanto, é importante destacar, que os métodos

de aproximação são utilizados como meio de possibilitar inferir um comportamento a determinado problema e obter uma solução próxima da realidade, uma vez que esse sistema não tenha solução.

Quando resolvemos a equação de Schrödinger para elétrons, o núcleo é considerado fixo. Nessas condições, a energia cinética do núcleo é ignorada, e a ineficiência de energia potencial associada à repulsão núcleo-núcleo de Coulomb é uma constante. Na equação (7), $\vec{r}$ denota a posição do elétron e $\vec{R}$ denota a posição do núcleo do sistema de estudo e $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$ apresentado na equação (8),

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (7)$$

Como o sistema constituído por N_e elétrons e por N_n núcleo dos atômicos, ele possuirá termos de interação coulombiana elétrons-núcleo, elétron-elétron e núcleo-elétron, como pode ser visto na equação (8) a seguir,

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{m_I} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_n} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{J=I+1}^{N_n} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (8)$$

Nesse caso, temos elétrons marcados pelo índice n , somas marcadas com letras minúsculas e núcleos atômicos marcados com letras maiúsculas. Podemos escrever o operador $\hat{H}$ em uma notação mais simplificada:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{e,n}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{e,e}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{n,n}(\vec{R}), \quad (9)$$

onde cada termo está associado à equação (8) através das seguintes relações:

$$\hat{T}_e(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m_e}, \quad (10)$$

$$\hat{T}_n(\vec{R}) = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{m_I}, \quad (11)$$

$$\hat{V}_{e,n}(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}, \quad (12)$$

$$\hat{V}_{e,e}(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_n} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (13)$$

$$\hat{V}_{n,n}(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{J=I+1}^{N_n} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (14)$$

Representando os seguintes sistemas:

- A equação (10) é o operador eletrônico de energia cinética;
- A equação (11) é o operador de energia na dinâmica nuclear;

- A equação (12) se refere ao operador de energia potencial da interação elétron-núcleo;
- A equação (13) se refere ao operador de energia potencial da repulsão elétron-elétron;
- A equação (14) refere-se ao operador de energia potencial da repulsão núcleo-núcleo.

De acordo com Oliveira (2018) a aproximação de Born-Oppenheimer ou aproximação adiabática, é formulada pela seguinte afirmação: "A razão de massa do elétron para o núcleo atômico é pequena".

Desse modo, podemos considerar que os elétrons se movem em campo com núcleo fixo, visto que o termo de energia cinética nuclear apresentada pela equação (11), na equação (8) é bem menor que os demais termos apresentados e, portanto, desprezado. Então se pode concluir que o termo de energia potencial devido à repulsão núcleo-núcleo é uma constante. Desse modo, o hamiltoniano descrito na equação (8) é representado apenas pela parte eletrônica, sendo representada pela seguinte equação:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{e,n}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{e,e}(\vec{r}, \vec{R}). \quad (15)$$

Podendo ser reescrita dessa forma:

$$\hat{H}_{el} \Psi(\vec{r}) = E_{el} \Psi(\vec{r}), \quad (16)$$

onde, $\Psi(\vec{r})$ é a função de onda de N elétrons do sistema. Embora a aproximação de Born-Oppenheimer introduza algumas simplificações ao calcular o hamiltoniano, ainda é impossível usar essa ferramenta para calcular o efeito deste operador no sistema multieletrônicos.

2.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE – DFT

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é um método muito utilizado para o estudo da estrutura eletrônica em sólidos e moléculas. O estudo dessas estruturas permitiu um melhor alinhamento com os dados empíricos obtidos, validando e trazendo uma melhor aceitação aos modelos de simulação computacional.

Uma das razões pelas quais o DFT se tornou indispensável nos últimos anos é que, em comparação com o custo de outros métodos tradicionais, um sistema relativamente grande com mais de 20 átomos pode ser estudado com boa precisão e

o custo computacional é relativamente baixo (DUARTE e ROCHA, 2007). Com o desenvolvimento de novos algoritmos para resolver integrações numéricas mais eficientes, há uma grande oportunidade para o meio acadêmico melhorar os estudos sobre o DFT.

Este método foi implementado com sucesso em diversos pacotes de computacional para computação de estruturas eletrônicas, o que o torna mais conhecido, principalmente por sua implementação em alguns sistemas não comerciais. Por ser um modelo de evidente interesse, muitos estudos recentes utilizando esse método para calcular estruturas eletrônicas surgiram na forma de artigos e livros. Isso tem acontecido desde a publicação do teorema de Hohenberg e Kohn em 1964 (DUARTE e ROCHA, 2007).

A ideia original de descrever a energia total do sistema em função da densidade eletrônica foi desenvolvida de forma independente por L. H. Thomas em 1927 e E. Fermi em 1928 (PINTO, 2009). O modelo Thomas-Fermi usa parâmetros estatísticos para aproximar a distribuição do gás de elétrons e desenvolver funcionais de energia (MORGON e COUTINHO, 2007). No entanto, Thomas-Fermi não pode descrever a camada atômica aproximadamente e ainda carece de interações relacionadas ao elétron. O modelo é então modificado para incluir a energia de troca gasosa desenvolvida por Dirac, que é chamada de funcional de energia Thomas-Fermi-Dirac e é dada por:

$$E_{TFD}[\rho] = C_f \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - C_x \int \rho(\vec{r})^{\frac{3}{4}} d\vec{r} \quad (17),$$

sendo, $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}}$, e $C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$.

Os termos do segundo membro da equação (17) referem-se, respectivamente, a energia cinética, o potencial externo formado por posições e cargas dos núcleos dos átomos que formam a molécula, ao potencial de Coulomb e à energia de troca. Na teoria DFT, $v(\vec{r})$ é o potencial externo que atua no elétron i , sendo produzido por cargas externas ao sistema de elétrons (LEVINE *et al.*, 1991). Ela encontra-se alicerçada em dois teoremas principais, um proposto por Hohenberg e Kohn. No ano de 1965, Kohn e Sham estabelecem uma forma de driblar o problema de encontrar um funcional de energia cinética exato – o método KS, como se tornou conhecido, que permite que seja possível realizar cálculos DFT. O desenvolvimento

da modelagem computacional utilizada para realização destes cálculos nos remete às equações matemáticas semelhantes às de Hatree-Fock-Rootham. Porém, apesar da semelhança, os resultados devem ser interpretados de acordo com a Teoria do Funcional da Densidade (MORGON e COUTINHO, 2007).

2.3.1 Os Teoremas de Hohenberg – Kohn

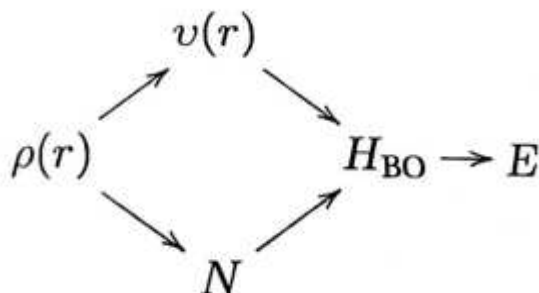
A equação de Schrödinger é capaz de descrever o estado de um sistema dinâmico, a partir da função de onda desse sistema, seja ele um átomo, molécula ou sólido, sendo considerada como o principal instrumento no estudo teórico de sistemas moleculares. Porém, à medida que a complexidade dos problemas vai crescendo torna-se necessário que sejam desenvolvidos novos métodos de resolução.

A DFT fundamenta-se em utilizar a densidade eletrônica expressa como função de três coordenadas espaciais, ρ e $\vec{r}$, para obter uma solução da equação de Schrödinger. Já Hohenberg e Kohn (HK) propuseram dois teoremas que fundamentam a teoria DFT, ambos envolvendo diretamente a densidade eletrônica do sistema. Eles demonstraram que em princípio a densidade eletrônica contém toda a informação que pode ser obtida da função de onda de muitos elétrons (VASCONCELOS NETO, 2014).

- Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn: o potencial externo nos elétrons $v(\vec{r})$ é (a menos de uma constante) a única função de ρ e $(\vec{r})$; uma vez que $v(\vec{r})$ determina $\hat{H}$, vemos que o estado fundamental completo de muitas partículas é ρ e $(\vec{r})$ é a única função.

O primeiro teorema afirma essencialmente que a função de onda do elétron N pode ser substituído pela densidade do elétron como a variável básica, ou seja, a equação de Schrödinger pode ser escrita apenas com base na densidade, e todas as quantidades fisicamente interessantes podem ser obtidas, como a energia do estado fundamental da densidade do elétron; a Figura 5 apresenta a interdependência das variáveis básicas do Hamiltoniano do teorema de HK.

Figura 5 - Representação gráfica da interdependência das variáveis básicas do DFT.



Fonte: Morgon e Coutinho, (2007).

- Segundo teorema de Hohenberg-Kohn: se e somente se, $\rho(\vec{r})$ for a densidade exata do estado fundamental, o funcional de energia do estado fundamental $E[\rho_e]$ é minimizado.

O segundo teorema é um teorema variacional: a densidade que minimiza a energia do sistema é exatamente a densidade do estado fundamental. A densidade do estado fundamental é obtida minimizando o funcional de energia em relação à densidade e definindo a derivada funcional para zero. A teoria do funcional da densidade ou DFT, de forma breve, é sem dúvida o mais poderoso dos métodos existentes para extrair soluções da equação de Schrödinger. DFT é uma teoria revolucionária que pode ser considerada uma reformulação da mecânica quântica com base no conceito de densidade de elétrons ao invés de função de onda. Essa teoria nos permite estudar sistemas cada vez mais complexos e ajuda a compreender e prever as propriedades de átomos, moléculas e sólidos (OLIVEIRA, 2018).

2.3.2 Método de Kohn – Sham

Um ano após a publicação do teorema de Hohenberg-Kohn, Walter Kohn e Lu Sham propuseram um método para simplificar problemas de multipartículas em seu trabalho. O método de Kohn-Sham (KS) assume que a densidade do estado fundamental do sistema interativo original é igual à densidade do estado fundamental de um determinado sistema sem interação (CARVALHO, 2021). Isso leva à dificuldade de equações de partículas independentes para sistemas não interagentes que podem resolver problemas de muitos corpos, que estão contidos nos funcionais de densidade de troca e correlação. Em outras palavras, o método inclui o problema original de

substituir muitas partículas interagentes por problemas semelhantes de partículas independentes com a mesma densidade de elétrons do sistema interativo. Desta forma, um problema com $3N$ variáveis é substituído por N equações para uma partícula, ou seja, de $3N$ variáveis para N equações de três variáveis, melhorando assim a aplicabilidade da DFT (FREITAS, 2019). O método de Kohn-Sham possui duas hipóteses fundamentais sendo elas:

- Primeira Hipótese: A densidade exata do estado fundamental pode ser representada pela densidade do estado fundamental do sistema auxiliar de partículas não interagentes. Essa é a chamada “representabilidade V-não interagente”.

- Segunda Hipótese: O hamiltoniano auxiliar é escolhido tendo o operador de energia cinética usual e um potencial efetivo local $V_{eff}^\sigma(\vec{r})$ atuando no elétron com spin σ e posição $\vec{r}$.

Dessa maneira, podemos escrever a equação para Energia Total do sistema, explicitando o potencial externo $V(\vec{r})$ separado em um funcional de densidade eletrônica, na forma:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho(\vec{r})], \quad (18)$$

sendo,

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[\rho(\vec{r})], \quad (19)$$

a interação coulombiana clássica entre os elétrons. $G[\rho(\vec{r})]$ é uma função universal, que pode ser escrita da seguinte forma:

$$G[\rho(\vec{r})] \equiv T_o[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (20)$$

sendo, $T_o[\rho(\vec{r})]$ a energia cinética de um sistema de elétrons que interage, e $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ o funcional de troca e correlação eletrônica de um sistema que interage. Esse fator $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ pode ser escrito da seguinte maneira:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \equiv \int \rho(\vec{r}) E_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (21)$$

Desse modo, a equação (18) se expressa da seguinte forma:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T_o[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})E_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (22)$$

No caso, $\rho(\vec{r})$ determina o número de elétrons e, logo podemos integrar a Eq. $\rho(\vec{r}) = \int \dots \int \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$, sendo $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ em todo o espaço, e também usar a normalização de ψ (FREITAS, 2019),

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (23)$$

O número de elétrons, N , e o potencial externo em que estes se movem definem completamente o sistema de muitos elétrons, ou seja, o Hamiltoniano do sistema (DUARTE e ROCHA, 2007). A energia total do sistema se torna:

$$\delta[E[\rho(\vec{r})] - \mu(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N)] = 0, \quad (24)$$

onde, os multiplicadores de lagrange, μ , são os potenciais químicos dos elétrons. Substituindo a equação (22) em (24) e organizando os termos, obtemos:

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left[v(\vec{r}) dr + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T_o[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \right] = 0, \quad (25)$$

onde,

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = v_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (26)$$

Assim,

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left[v(\vec{r}) dr + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T_o[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + v_{xc}[\rho(\vec{r})] - \mu \right] d\vec{r} = 0 \quad (27)$$

Assumindo a forma:

$$T_o[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i d\vec{r} \quad (28)$$

A equação de Schrödinger de uma partícula fica:

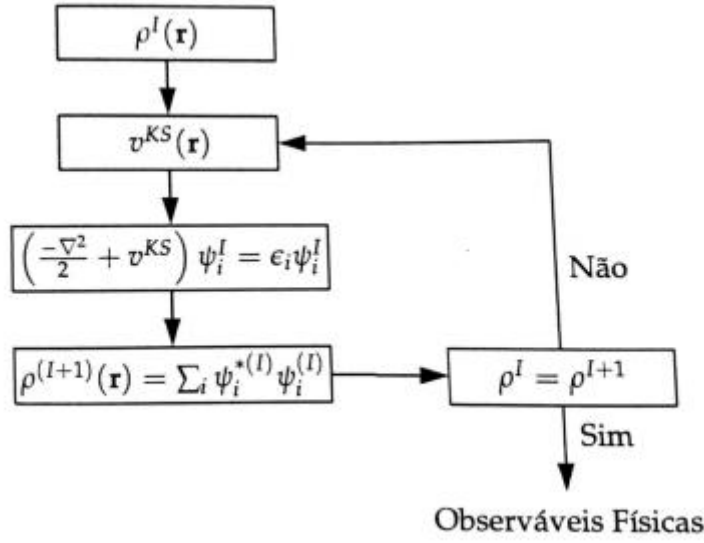
$$H^{KS} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (29)$$

onde,

$$v^{KS}[\rho(\vec{r})] = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (30)$$

O método estabelecido por Kohn e Sham propõe a implementação de cálculo de estruturas eletrônicas do sistema de multipartículas resolvendo $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, estado em que os elétrons não interagem. Dessa forma, as equações obtidas pelo método KS levam em consideração a interação de troca entre elétrons, a correlação eletrônica (PINTO, 2009). A Figura 6 a seguir mostra os observáveis físicos no ciclo de autoconsistência que geralmente é levando em consideração para que se obtenham os observáveis físicos.

Figura 6 - Ciclo de autoconsistência.



Fonte: Vianna e Fazzio e Canuto (2018).

2.3.3 Base de ondas planas

Normalmente, ao resolver a equação de Kohn-Sham, a função característica é expandida em uma série de funções de base, e operando com seus coeficientes. Em sólidos, normalmente são utilizadas funções da forma $e^{i(\vec{G} \cdot \vec{r})}$, que é a base das ondas planas. Em um sistema periódico, como em um sólido cristalino, a função de onda (Ψ) que é autoestado do hamiltoniano do sistema e a solução da equação de Schrödinger têm a seguinte forma, de acordo com o teorema de Félix Bloch (SANTOS, 2002; KITTEL, 2016):

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}) . \quad (31)$$

A função $u_k(\vec{r})$ possui a periodicidade translacional da rede. Os vetores de onda $\vec{k}$ fazem parte do espaço recíproco e definem os pontos na Zona de Brillouin. Sendo u_k :

$$u_k(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} G e^{iG \cdot \vec{r}} . \quad (32)$$

Pode-se entender que o coeficiente C_{iG} apresentado está relacionado a $\vec{k}$. O vetor $\vec{G}$ é o vetor de translação da rede recíproca do cristal. Quando uma onda plana

é escrita como uma função do vetor $\vec{G}$, temos uma base completa. Além disso, são termos de funções da série de Fourier com periodicidade de rede (SANTOS, 2002). Para a equação de Kohn-Sham os termos potenciais podem ser expandidos:

$$v_{ext}(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r}) = \sum_G v_G e^{iG \cdot r} . \quad (33)$$

Dessa forma, pode-se substituir a equação (33) e os potenciais, na equação (29) de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{G'} v_{G'} e^{iG' \cdot r} \right] e^{ik \cdot r} \sum_G C_{iG} e^{iG \cdot r} = E_i e^{ik \cdot r} \sum_G C_{iG} e^{iG \cdot r}, \quad (34)$$

Calculando o laplaciano e eliminando o fator $e^{ik \cdot r}$ (SANTOS, 2002):

$$\sum_G \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 C_{iG} e^{iG \cdot r} + \sum_G \sum_{G'} C_{iG} u_{G'} e^{i(G+G') \cdot r} = E_i \sum_G C_{iG} e^{iG \cdot r}, \quad (35)$$

Assumindo então, $G' = G'' - G$

$$\sum_G \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 C_{iG} e^{iG \cdot r} + \sum_G \sum_{G''} C_{iG} u_{G''} - G e^{iG'' \cdot r} = E_i \sum_G C_{iG} e^{iG \cdot r}, \quad (36)$$

Trocando-se os índices de somas obtemos então:

$$\sum_G \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 C_{iG} e^{iG \cdot r} + \sum_{G'} \sum_G C_{iG'} u_{G-G'} e^{iG \cdot r} = E_i \sum_G C_{iG} e^{iG \cdot r}, \quad (37)$$

Outra maneira de combinar oscilações rápidas nas regiões mais internas do íon, com comportamento semelhante à onda de plano intersticial, são os métodos de ondas planas ortogonais, propostas por Herring (ASHCROFT e MERMIN, 2011). Esta ortogonalidade da onda plana resulta nos coeficientes $e^{iG \cdot r}$ a que seja igual a cada valor de G . Portanto:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 C_{iG} + \sum_{G'} u_{G-G'} C_{iG'} = E_i C_{iG}, \quad (38)$$

Podendo ser representada na forma matricial:

$$\sum_{G'} H_{GG'} C_{iG'} = E_i C_{iG}, \quad (39)$$

que é o produto da matriz:

$$H_{GG'}(k) = v_{G-G'} + \frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \delta_{GG'}, \quad (40)$$

onde,

$$v_{G-G'} = v_{on}(G-G') + v_H(G-G') + u_{XC}(G-G'). \quad (41)$$

2.3.4 Pseudopotenciais

De acordo com a distância do núcleo para classificar os elétrons do sistema, temos: elétrons centrais, que estão firmemente ligados ao núcleo, e não têm efeito significativo na ligação química e elétrons de valência, que têm uma ligação fraca com o núcleo, e têm uma grande participação na ligação química. Nessa classificação, dividimos o átomo em duas regiões, uma região interna conectada a um raio arbitrário, chamada de raio de corte r_c , e a outra região fora do raio de corte, localizada no núcleo e elétrons de valência (OLIVEIRA, 2018).

Os cálculos de estrutura eletrônica de sistemas complexos, conforme sugerido pelo método KS, destacam dois métodos de construção de pseudopotenciais. O primeiro corresponde aos pseudopotenciais empíricos, que envolvem parâmetros ajustados por meio de um conjunto de dados experimentais, e a segunda se refere à pseudopotenciais que envolvem cálculos *ab initio*, obtidos a partir da resolução da equação de Schrödinger na ordem que essas soluções são ortogonais às funções de elétrons do caroço (MOREIRA, 2011). O método proposto por Zunger e Cohen para o chamado potencial de norma conservada é a parte mais utilizada dos cálculos que envolvem o uso da teoria.

Pseudopotencial é um potencial efetivo estabelecido para cada tipo de átomo, utilizado para substituir o potencial real gerado por um conjunto de núcleos e elétrons (elétrons centrais) próximo ao núcleo para simplificar o cálculo da estrutura eletrônica de sistemas complexos, conforme sugerido pelo método KS (DIAS, 2015).

2.3.5 Convergência do cálculo com ondas planas

As autofunções do método de ondas planas são desenvolvidas através de um conjunto de ondas planas que é dado por:

$$\phi_k = \sum_G C_{\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}]. \quad (42)$$

De acordo com Kremer (2018), $\mathbf{G}$ é dado como o vetor de translação da

rede que satisfaz o teorema de Bloch para o vetor de onda $\mathbf{K}$. Desta forma, as funções de ondas podem ser escritas como a soma de um conjunto de ondas planas. Então a equação de Kohn-Sham sendo escrita através de ondas planas pode ser descrita da seguinte forma:

$$\sum_{G'} \left[\frac{1}{2} |k + G|^2 + V_{KS}(G - G') \right] C_{i,k+G'} = \varepsilon_i C_{i,k+G'}. \quad (43)$$

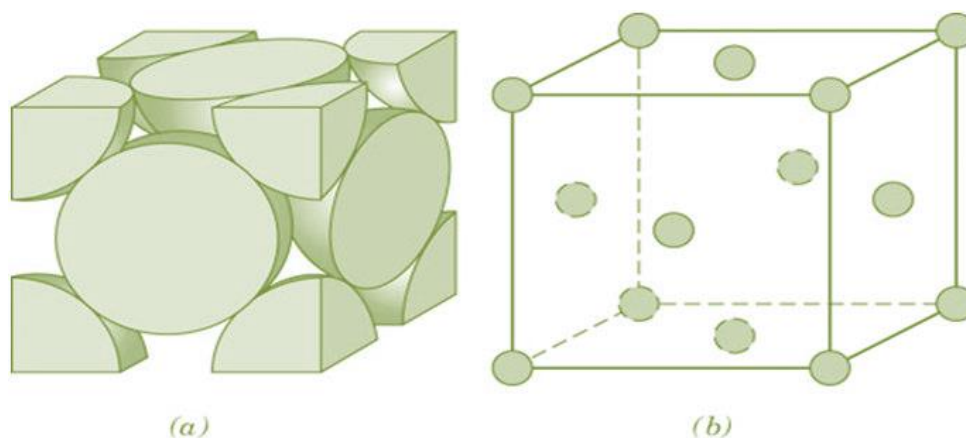
Então a solução para a equação acima é dada pela diagonalização da matriz hamiltoniana de Kohn-Sham $\left[\frac{1}{2} |k + G|^2 + V_{KS}(G - G') \right]$ e o tamanho da matriz é dado pela energia de corte $\frac{1}{2} |k + G|^2$.

2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As estruturas dos materiais representam seu comportamento quando são expostos a determinadas situações. Os metais, os materiais cerâmicos e alguns polímeros, em condições normais de temperatura e pressão, tendem a se solidificar e formar uma estrutura cristalina em sua composição. Callister e Rethwisch (2016) destacam que um material cristalino é um material no qual estão contidos átomos organizados em um arranjo no qual possui determinada distância atômica, ou seja, existe uma ordem para que, quando ocorrer a solidificação, os átomos se posicionam em um padrão tridimensional repetitivo, onde cada átomo é associado ao vizinho mais próximo.

Compreender os materiais cristalinos é crucial para compreender suas propriedades finais. O arranjo dos átomos, no espaço, afeta diretamente as características do material formado por essa nanoestrutura. Tendo em vista que na estrutura cristalina, os átomos são como esferas com um diâmetro definido (CALLISTER e RETHWISCH, 2016). A Figura 7 mostra como esses átomos em esferas rígidas e reduzidas são distribuídos em uma célula primitiva.

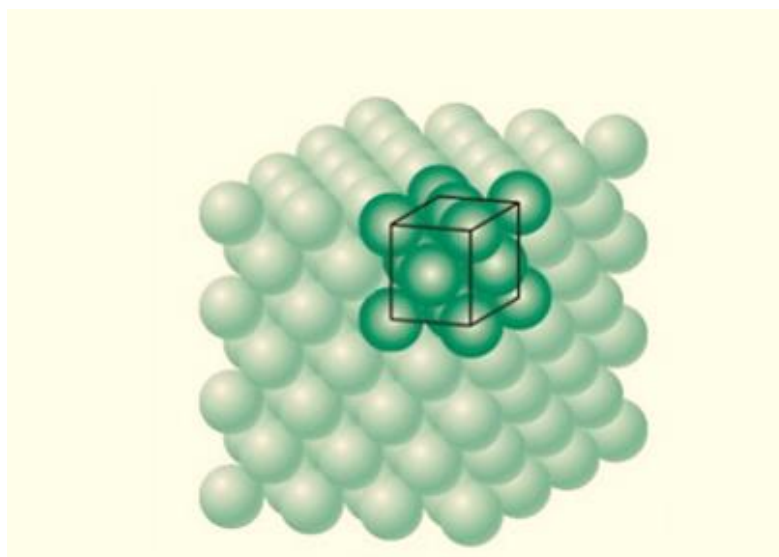
Figura 7 - (a) Representação da célula com esferas rígidas, (b) Representação átomos reduzidos.



Fonte: Jose Filho (2010).

No sólido cristalino, a repetição de uma partícula é vista na Figura 8. Esta pequena parte é o modelo "padrão", chamado de célula unitária ou célula primitiva; esse padrão é a parte essencial do material cristalino onde todo o resto é uma repetição da célula, podendo assumir diferentes formas como: cubos, paralelepípedos e outros prismas.

Figura 8 - Agregado de átomos, formado por uma célula primitiva.



Fonte: José Filho (2010).

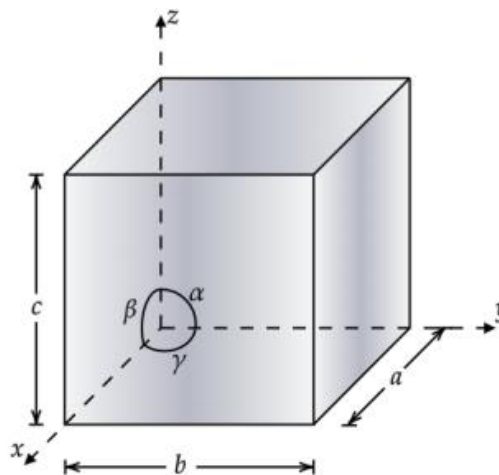
A repetição das células primitivas é representada pelas translações em um

sistema de coordenada e que ocupa uma posição. Essa repetição pode ser classificada como Rede de Bravais³, podendo ser representada pela expressão:

$$\mathbf{R}(n_1, n_2, n_3) = n_1\mathbf{a}_1, n_2\mathbf{a}_2, n_3\mathbf{a}_3. \quad (44)$$

Sendo n_1 , n_2 e n_3 números inteiros e $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$ os vetores primitivos da rede. Existem muitas estruturas cristalinas que possuem diferentes formas, tamanhos e configurações, desse modo é necessário que sejam classificados de acordo com o padrão da configuração da sua célula unitária ou pelo arranjo atômico (CALLISTER E RETHWISCH, 2016). As geometrias da célula são determinadas através de parâmetros os quais são chamados de parâmetros de rede, sendo definidos por: comprimento das arestas a , b e c , e os ângulos α , β e γ demonstradas na Figura 9 a seguir.

Figura 9 - Célula unitária com parâmetro celular de rede.



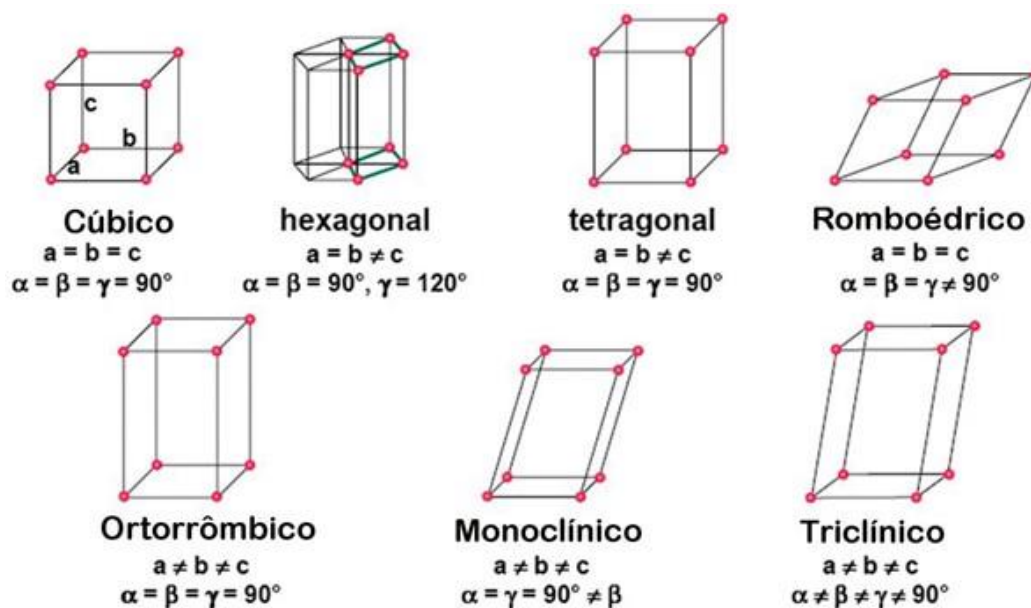
Fonte: Google Imagens, 2022.⁴

Tendo em vista a geometria das células unitárias temos que o sistema de classificação de rede Bravais determina que cada geometria possui o parâmetro de rede próprio sendo representados pela Figura 10.

³ É um conjunto infinito de pontos discretos com um arranjo e orientação exatamente a mesma, independente dos pontos pelo qual a rede é observada. Onde $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$ são quaisquer três vetores, não todos no mesmo plano, e n_1 , n_2 e n_3 assumem quaisquer valores inteiros.

⁴ Disponível em: < <https://edisciplinas.usp.br/plugingile> >.

Figura 10- Classificação das redes Bravais.



Fonte - Google imagem, 2022.⁵

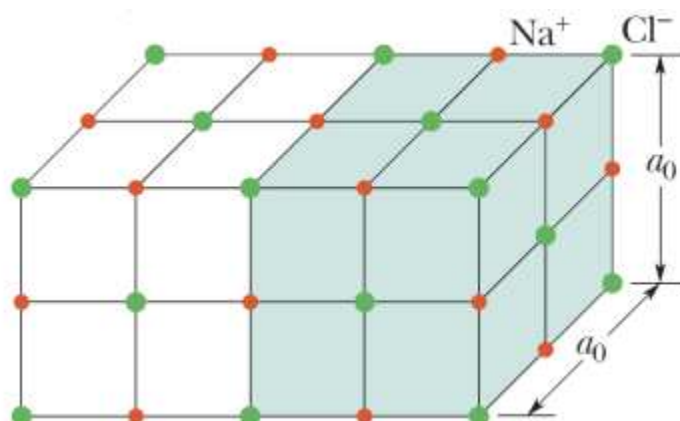
O estudo da geometria e organização de rede atômica utilizando a visualização por meio de microscópio é limitado, uma vez que o microscópio possui um alcance limitado. Fazendo com que o estudo de materiais e suas estruturas atômicas seja feitos através de uma técnica conhecida como difração de raios-X.

De acordo com Bleicher e Sasaki (2000), discorrem que os “Raios-X”, são assim denominados devido às suas características até então desconhecidas. Atualmente sua aplicação mais conhecida é utilizada pela radiografia em hospitais com intuito de obter imagens de áreas internas do corpo. Os raios-X têm um comprimento de onda de $1 \text{ \AA}$ (10^{-10} m). Este comprimento de onda emite luz, razão pela qual esses raios não podem ser vistos pela visão humana. O ponto central do espectro visível é 550 nm ($5,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}$) (HALLIDAY, RESNICK e WALKER, 2016).

A “rede de difração” consiste em um sólido cristalino, composto por um conjunto de átomos, que se repetem ao longo do material. A Figura 11 representa uma célula primitiva demonstrando como acontece a interação de íons de sódio com o cloro (área sombreada) fornecendo o Cloreto de sódio (NaCl).

⁵ Disponível em: < <http://cristal.iqsc.usp.br/files/Cap-5-C%C3%A9lula-Unitaria-e-Reticulos-de-Bravais.pdf>>.

Figura 11 – Estrutura cúbica do (Na Cl).

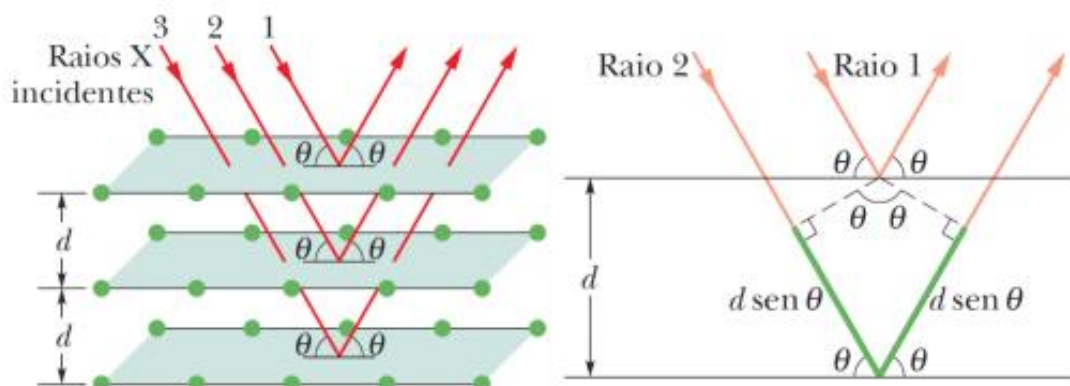


Fonte: Halliday, Resnick e Walker, 2016.

Quando os Raios-X penetram no cristal, eles se espalham em todas as direções. Esse espalhamento dado pela ótica clássica pode ser coerente ou incoerente. No caso de espalhamento coerente, a onda espalhada tem uma certa direção, uma mesma fase e a mesma energia em relação à onda incidente; e, no espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida, nem mantém a mesma fase e energia. Deste modo, observa-se que há uma interferência construtiva ou destrutiva dos raios, produzindo valores máximos e mínimos, respectivamente. (FREITAS, 2019).

W.L Bragg em 1913 apresentou uma justificativa para o fenômeno de espalhamento dos raios, onde o mesmo destaca que: o cristal formado pelos planos de átomo paralelos, separados por uma distancia onde cada plano reflete uma parte da radiação que é incidida sobre o cristal, é similar a um espelho parcialmente transparente. Ashcroft e Mermin (2011) destacam que para obter o pico de intensidade da radiação espalhada, consideramos apenas a interferência construtiva, sendo que a luz refletida pelo plano deve ter o mesmo ângulo da luz incidente , ou seja, sofrem reflexão especular, e esses ângulos são formados no raio e planos atômicos como mostra a Figura 12.

Figura 12 - A esquerda: Raios-X incidentes refletidos em planos do cristal representado na Fig. 11. A direita diferença entre as distancias percorridas pelos raios refletidos por dois planos vizinhos.



Fonte: Halliday, Resnick e Walker, (2016).

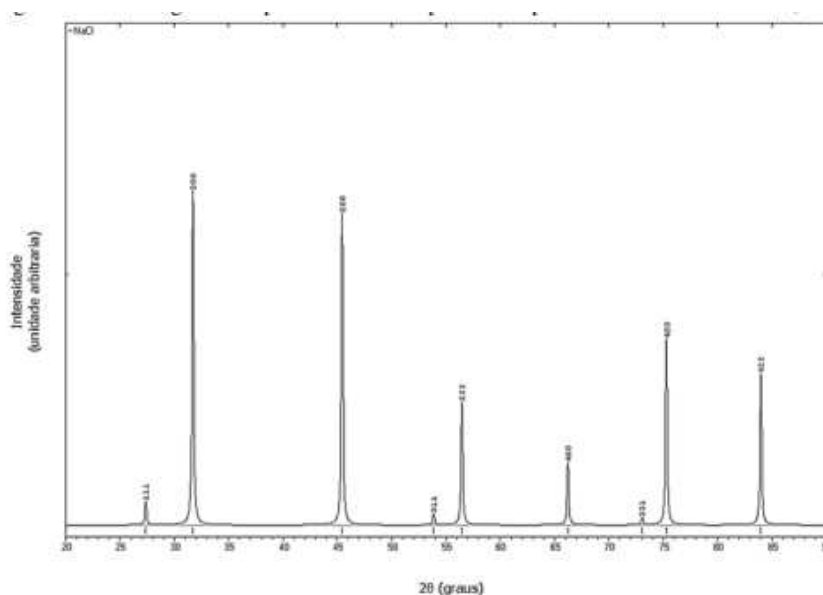
A Figura 12 (a) à esquerda, mostra três planos pertencentes a uma estrutura cristalina, com uma distância interplanar d , nos quais se incidem os raios-X que se refletem, em todos os planos. Enquanto à direita têm-se dois planos vizinhos e a diferença de caminho entre os raios incidente e refletido, que é exatamente $2d\sin\theta$.

No entanto, para que a condição seja satisfeita, a diferença no percurso deve ser igual a um número inteiro n de comprimento de onda λ ,

$$2d\sin\theta = n\lambda . \quad (45)$$

Esta é a equação conhecida como Lei de Bragg, que satisfaz o comprimento de onda $\lambda \leq 2d$. As refrações de Bragg aparecem no gráfico da Figura 13, que mostra o espectro de difração de Raios-X obtido para o NaCl.

Figura 13 - Difratoograma do pó teórico obtido para o composto de NaCl utilizando $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.



Fonte: Napolitano et al, 2007 apud Freitas (2019).

2.5 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Quando um material sólido absorve certa quantidade de energia na forma de calor, sua temperatura aumenta. A característica que indica se esse material tem certa capacidade de absorver calor de seu ambiente externo é chamada de capacidade térmica, que representa a energia necessária para fazer um único aumento na temperatura do material. A capacidade térmica pode ser medida de acordo com as condições ambientes que acompanham a transferência de calor. Existem duas formas: uma é manter constante o volume da amostra do material (C_V) e a outra é manter constante a pressão externa (C_P). Para a maioria dos materiais sólidos, à temperatura ambiente ou abaixo dela, a diferença entre essas duas capacidades é pequena.

A capacidade térmica do sistema é denominada C_y e é representada como:

$$C_y = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_y. \quad (46).$$

O termo y esclarece o parâmetro constante durante o processo de adição de calor. A quantidade C_y depende da natureza do sistema e do macroestado em

consideração (y), ou seja, em geral pode-se escrever C_y como:

$$C_y = C_y(T, V). \quad (47).$$

Assim sendo, a quantidade de calor infinitesimal dQ que deve ser adicionada a um sistema para se obter uma mudança na temperatura, será proporcional á quantidade de materia contida nele. Contudo, é conveniente definir o termo “calor específico” (c_y), que dependerá apenas da natureza da substância em questão. Então, o calor específico pode ser definido como a razão entre a capacidade térmica C_y e a quantidade de matéria contida no material, como por exemplo, a massa m (medida em gramas). Dessa forma, o calor específico fica definido como segue:

$$\frac{1}{m} C_y = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_y. \quad (48)$$

A primeira lei da termodinâmica, na qual a energia interna E é conservada, relata que uma quantidade de calor cedida ou retirada, de um sistema (dQ) é proporcional ao trabalho dW realizado por ele, adicionado à variação da energia interna do sistema (dE), representado por

$$dQ = dE + dW. \quad (49)$$

O modelo de Debye admite que as freqüências de vibração dos osciladores da rede cristalina não são constantes, implicando a existência de um espectro de vibração, ou seja, existe uma função que relaciona o número de modos de vibração à freqüência ν . (ASTRATH, 2006).

Usando a teoria DFT, podemos estimar a entalpia (H) – que mede a energia máxima que o sistema pode remover como calor, energia livre (G) - é a energia que o sistema deve fazer um trabalho útil, e a temperatura é multiplicada pela entropia - isso é, uma medida de indisponibilidade à quantidade de energia utilizada para fazer o trabalho, $G = H - TS$, (MOREIRA, 2015). Esses potenciais são obtidos na temperatura de 0 K, uma vez que a entalpia tem comportamento quase linear em função da temperatura, como nos cristais MoS₂ (COUTINHO, 2017).

É sabido que os fônons, em física da matéria condensada são considerados para se designar a quantidade de energia vibracional na rede cristalina em que está sendo estudada; e as relações de dispersão de fônons são determinados experimentalmente pelo espalhamento inelástico de nêutrons com a emissão ou a absorção de um fônon, visto que esses nêutrons interagem principalmente com os núcleos atômicos. Esse espalhamento de nêutrons por um átomo da rede cristalina é descrito por uma regra de seleção, assim como pela lei de conservação de energia

(KITTEL, 2016).

2.6 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS

O modo normal é a frequência natural de oscilação de um sistema o qual a sua estrutura pode ser deformada quando perturbada. Consideremos um modelo de um sólido composto por átomos ligados por forças interatômicas, que quando pretendemos lidar, por exemplo, com as propriedades térmicas de um sólido, esses átomos ocupam uma posição na rede e podem ser deslocados. No ponto de temperatura em zero absoluto, os átomos sólidos vibram perto de sua posição de equilíbrio. Quando a energia é fornecida à rede cristalina, os átomos são excitados e a amplitude de oscilação aumenta, independentemente da excitação ser causada por ondas mecânicas ou ondas eletromagnéticas para fornecer energia térmica, aumentando a temperatura deste sólido (ASTRATH, 2006).

O modelo utilizado para descrever essas propriedades de um sólido consiste em dois átomos vibrando em torno de uma posição fixa, dispostos em um arranjo regular e periódico. Esse sistema físico é semelhante ao sistema conhecido como massa-mola, no qual descreveremos para exemplificar nosso sistema. As molas entre os átomos de massa M_1 e M_2 , representam as forças elásticas com constantes C , C_1 e C_2 (VIANNA, FAZZIO e CANUTO, 2018).

A hamiltoniana desse sistema é dado por:

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + \frac{1}{2}(C + C_1)x_1^2 + \frac{1}{2}(C + C_2)x_2^2 - Cx_1x_2, \quad (50)$$

Tendo que C é a constante da mola de interação entre as massas m_1 e m_2 , da interação do sistema; e, $C=0$, voltaremos para o caso de osciladores independentes.

As equações de movimento desse sistema são representadas então por:

$$\frac{\partial H}{\partial x_1} = -p_1 = m_1\ddot{x}_1 = (C + C_1)x_1 - Cx_2, \quad (51)$$

$$\frac{\partial H}{\partial x_2} = -p_2 = m_2\ddot{x}_2 = (C + C_2)x_2 - Cx_1, \quad (52)$$

Como a constante C acopla as duas equações diferenciais, deve-se resolvê-las simultaneamente. Usando álgebra matricial, podendo escrevê-las sob a forma:

$$\begin{pmatrix} \ddot{x}_1 \\ \ddot{x}_2 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{(C+C_1)}{m_1} & -\frac{C}{m_1} \\ -\frac{C}{m_2} & \frac{(C+C_2)}{m_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}, \quad (53)$$

ou,

$$\ddot{R} = -\tilde{A}R. \quad (54)$$

Considerando que o movimento seja oscilatório, então a equação (50) deverá possuir soluções que apresentem a mesma forma que a de um oscilador harmônico simples, ou seja, $R = Xe^{i\omega t}$; substituindo na equação (54) obteremos:

$$\tilde{A}X = \omega^2 X. \quad (55)$$

Esta é uma equação de autovalor e, portanto, há uma solução não trivial, e sua solução é obtida a partir da condição,

$$\det|\tilde{A} - \omega^2| = 0. \quad (56)$$

Sem perda de generalidade, mudamos $m_1 = m_2$ e $C_1 = C_2 = C$ para simplificar o problema. A equação (56) torna-se:

$$\begin{vmatrix} 2C - m\omega^2 & -C \\ -C & 2C - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (57)$$

Resolvendo a equação (51), nos é fornecido como soluções quatro raízes:

$$\omega_1 = \pm \sqrt{\frac{3C}{m}} \quad \text{e}, \quad (58)$$

$$\omega_2 = \pm \sqrt{\frac{C}{m}}. \quad (59)$$

Como a equação de autovalores depende somente de ω^2 e não de ω , somente duas das quatro raízes têm distinção física.

Substituindo $\omega = \omega_1$ na equação de autovalores, obtemos o autovetor

$$\frac{C}{m} \begin{vmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 2 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} x_{10} \\ x_{20} \end{pmatrix} = \frac{3C}{m} \begin{pmatrix} x_{10} \\ x_{20} \end{pmatrix}, \quad (60)$$

onde temos:

$$X^{(1)} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} x_{20}. \quad (61)$$

Repetindo o procedimento para $\omega = \omega_2$, temos:

$$X^{(2)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} x_{2_0}. \quad (62)$$

Estes são chamados de modos normais de oscilação do sistema. As frequências ω_1 e ω_2 são a frequência do próprio sistema. Qualquer movimento das massas do sistema pode ser escrito como uma superposição de padrões normais. Quando o sistema está funcionando em um desses modos, ele se comporta como um oscilador simples. Para isso, substituímos $x_1 = x_2$ no hamiltoniano da equação (50), onde $x_1 = x_{10}e^{i\omega_1 t}$:

$$H^{(1)} = \frac{p^2}{m} + m\omega_1^2 x_1^2, \quad (63)$$

e da mesma forma:

$$H^{(2)} = \frac{p^2}{m} + m\omega_2^2 x_2^2. \quad (64)$$

Eles são grandezas hamiltonianas de osciladores simples. Isso também pode acontecer para cadeias de N osciladores. Neste caso, haverá N equações de movimento acopladas e, portanto, N modos normais (OLIVEIRA e DE JESUS, 2011).

3 METODOLOGIA

Neste capítulo apresentam-se os procedimentos gerais realizados em todos os cálculos de simulação computacional que foram aplicados, de modo a fornecer ao leitor tais parâmetros. Considerando um estudo das propriedades estruturais, eletrônicas, termodinâmicas e ópticas da monocamada na fase 2H dos TMD's, utilizamos cálculos *ab initio* para sistemas periódicos, baseados no formalismo da DFT e DFPT (para as propriedades termodinâmicas). Os resultados obtidos são oriundos dos cálculos de simulação computacional, utilizando o *software Materials Studio*.

3.1 PROCEDIMENTO COMPUTACIONAL E EQUIPAMENTOS

As coordenadas atômicas e as posições (parâmetros de rede) das células primitivas de MoS₂, WS₂, MoSe₂ e WSe₂, modeladas de forma semelhante, foram obtidas através de estudos experimentais em banco de dados cristalográficos. Para células MoS₂, obtivemos parâmetros de SCHÖNFELD et al. (1983), WS₂ e WSe₂ do estudo de SCHUTTE et al. (1987) e MoSe₂ de JAMES e LAVIK (1963).

O cálculo das nanoestruturas por simulações computacionais é baseado em DFT, que é implementado no *software Materials Studios*. As funções de troca e correlação utilizadas são: aproximação da densidade local – LDA e aproximação do gradiente generalizado – GGA, seguindo a parametrização recomendada na literatura (COUTINHO et al., 2017; MOREIRA et al., 2020).

O método computacional *ab initio* foi utilizado pois permite estudar o sistema e suas propriedades com um maior grau de confiabilidade. Para isto partimos de uma estrutura mais estável, podendo ser modelado as funções de base apresentadas, junto com o método DFT, pois se enquadra para métodos de escala atômica com poucos átomos e elétrons. Portanto, a partir da célula no estado fundamental, uma energia de corte de 600 eV é usada para realizar os seguintes cálculos: otimização de geometria (parâmetros do estado fundamental), estrutura da banda de Kohn-Sham, densidade de estados, contribuições atômicas totais e parciais e, direções e refletividade em certas direções cristalográficas e absorção óptica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Seguindo a metodologia descrita na seção 3.1 do capítulo 3, apresentaremos o que foi obtido para propriedades estruturais com os cálculos de otimização de geometria; bem como as propriedades eletrônicas, termodinâmicas e ópticas e, também o resultado obtido para difração de Raios-X. Foi utilizando formalismo clássico e quântico, com os códigos FORCITE (RAPPE, COLWELL e CASEWIT, 1993) e CASTEP (CLARK *et al.*, 2005) do *software BIOVIA Materials Studio*, com os seguintes os funcionais LDA funcional para troca de correlação Perdew e Ceperley (CAPZ) (PERDEW e ZUNGER, 1981) e GGA Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE) (PERDEW, BURKE e ERNZERHOF, 1996) o qual se utiliza o pseudopotencial de norma conservada, substituindo assim os elétrons do caroço atômico por um potencial livre.

4.1 OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA

A otimização geométrica é o ponto de partida para estudos teóricos de simulações computacionais envolvendo as propriedades estruturais de sistemas cristalinos, que são realizadas para minimizar a energia total do sistema levando em consideração os elementos originais. Como em todas as simulações, cálculos contínuos são realizados para obter uma convergência, ou seja, quando a energia mínima é encontrada, da menor parte de um nanomaterial cristalino que é chamada de célula primitiva, resultando no menor grupo de átomos replicados por translações em torno de sua origem. (MOREIRA, 2015).

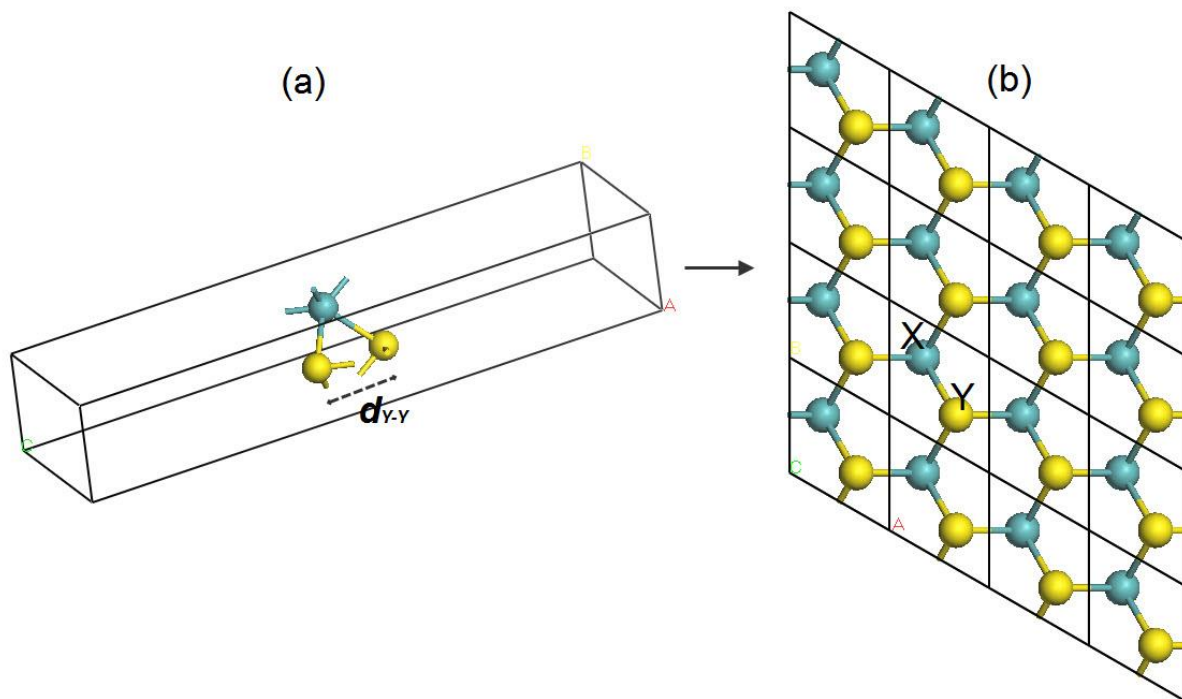
Foram analisados as propriedades estruturais dos dissulfetos e disselenetos de molibdênio e tungstênio (MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 e WSe_2), os quais foram apresentados seus parâmetros na Tabela 2. Com os resultados obtidos dos parâmetros de rede, podemos observar se houve ou não diminuição da célula primitiva dos nanomateriais, sendo que a representação da célula primitiva está descrita na Figura 14. Os cálculos de otimização geométrica têm grande importância, pois levando as células para seus respectivos estados fundamentais, justifica-se em saber se as células primitivas se diferenciam umas das outras pela relação dos seus parâmetros de redes, o qual os seis parâmetros de rede definem as células das seguintes formas: a , b e c indicam os

comprimentos dos três eixos, em quanto α , β e γ são os três ângulos existentes nos vértices da célula.

Na Tabela 2 apresentamos os parâmetros de rede calculados e os parâmetros obtidos por meio de outras metodologias, e também, apresentamos as propriedades das estruturas estudadas, onde os átomos de Tungstênio (W) ou Molibdênio (Mo) pela cor azul e os átomos de Enxofre (S) ou Selênio (Se) pela cor amarela. A Figura 14(a) replica-se nas direções dos parâmetros a e b para constatar a formatação de uma manocamada de espessura igual à ligação Y-X-Y. Na Figura 14(b) tem-se a vista da célula primitiva replicada na direção dos parâmetros a e b , em que a distância de 20Å é recomendada na literatura para formação de monocamadas (KORMÁNYOS, 2015).

Analizando os parâmetros de rede (a , b e c) para a aproximação LDA-CAPZ e para a aproximação GGA-PBET-TS, bem como os valores dos ângulos ($\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$) e distâncias atômicas das estruturas, descritas na Tabela 2, podem ser comparadas com dados de outros estudos (KORMÁNYOS, 2015), sejam teóricos ou experimentais. Nessa tabela pode-se perceber uma pequena diferença entre os resultados obtidos utilizando a aproximação LDA-CAPZ e a aproximação GGA-PBE, mas em alguns casos, observa-se a precisão do cálculo, validando o método adotado para esse estudo. Os valores dos parâmetros de rede geralmente diminuem quando se emprega a aproximação LDA-CAPZ, e aumentam um pouco quando se utiliza a aproximação GGA-PBE, mas ainda, em alguns casos, os resultados são precisos para distâncias interatômicas, como destacado na Tabela 2. A tendência dos resultados é que na aproximação GGA-PBE-TS os valores estão bem mais próximos dos valores experimentais e de outros resultados da literatura, conforme Tabela 1. Entretanto, não se podem desqualificar os dados obtidos na aproximação LDA-CAPZ que também estão numa margem aceitável (COUTINHO *et al.*, 2017; MOREIRA *et al.*, 2020). Os valores dos ângulos α , β e γ permaneceram os mesmos após a otimização da geometria, pois a simetria das estruturas mantém-se inalteradas.

Figura 14 – (a) Célula primitiva das nanoestruturas do tipo XY_2 ($X=Mo,W$; $Y=S,Se$): MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$ e WSe_2 . (b) célula replicada nas direções dos parâmetros a e b .



Fonte: Autor (2022).

Tabela 2 - Parâmetros de rede (a , b e c) e distâncias interatômicas em Å, das estruturas do tipo XY_2 , comparados entre os valores experimentais e teóricos.

Parâmetros	MoS_2	WS_2	$MoSe_2$	WSe_2
a_0 [Å] (LDA)	3,12	3,12	3,24	3,24
a_0 [Å] (GGA)	3,18	3,16	3,30	3,28
a_0 [Å] (Exp.)	3,16 ¹ 3,14 ³ 3,16 ⁵	3,15 ^{1,26} 3,15 ⁴ -	3,28 ¹ 3,28 ⁵ 3,28 ⁵	3,28 ¹ 3,28 ⁴ 3,28 ⁴
a_0 [Å] (PBE)	3,18	3,18	3,31	3,31
d_{Y-Y} [Å] (LDA)	3,10	3,11	3,31	3,32
d_{Y-Y} [Å] (GGA)	3,17	3,14	3,34	3,32
d_{Y-Y} [Å] (Exp.)	3,17 ³	3,14 ⁴	3,33 ³	3,34 ⁴
d_{Y-Y} [Å] (PBE) ⁶	3,12	3,15	3,43	3,47

Fonte: Autor (2022).

Referências da Tabela 2 - ¹ WILSON (1969), ⁷ YANG (1996), ³ AL-HILLI (1972), ⁴ SCHUTTE (1987), ⁵ BRONSEMA (1986), ⁶ KORMÁNYOS (2015).

4.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

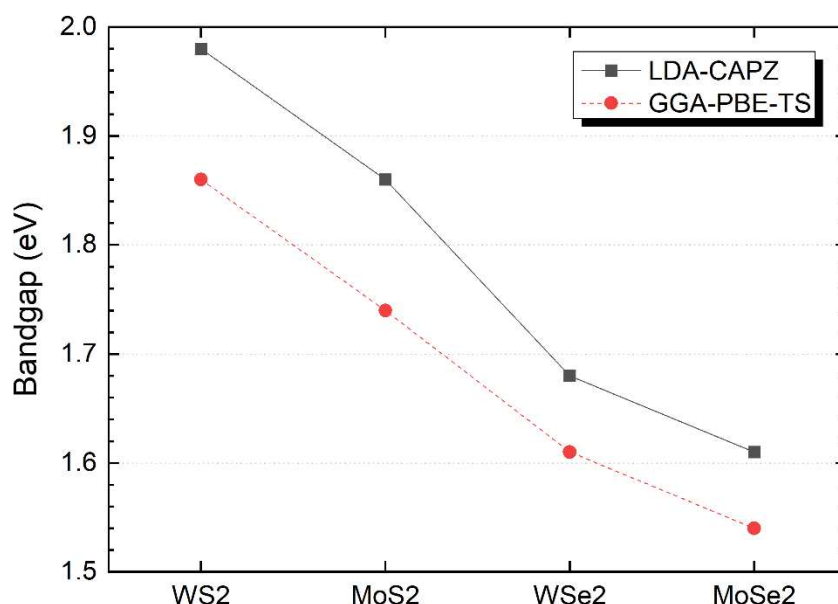
Ao otimizarmos a geometria, as estruturas tornam-se mais estáveis energeticamente, e dessa forma, seguimos com o estudo analisando dessa vez as propriedades eletrônicas das monocamadas, por meio dos cálculos das estruturas da bandas e também da densidade de estado total (DOS) e parcial (PDOS).

4.2.1 Estrutura de Bandas e Densidades de Estados Totais (DOS)

Existem estados em um cristal que permitem que os elétrons se alinhem, formando as chamadas bandas de energia, e são separados por *bandgaps* – estados que esses elétrons não podem assumir; portanto, ao determinar os momentos e as energias que permitem que os elétrons estejam entre estados eletrônicos e estados não eletrônicos, configurando a chamada estrutura de banda (KITTEL, 2016). Um cristal tem comportamento condutor (*bandgap* 0,0 eV) quando possui todas as bandas de energia permitidas e nenhum valor de *bandgap* entre as bandas cheias (valência) e vazias (condução); se essas bandas apresentam separações relativamente pequenas, temos um material com comportamento semicondutor (*bandgap* < 5 eV), porém, se esse intervalo for consideravelmente grande (*bandgap* > 5 eV), o material comporta-se como um isolante; isto se dá devido a resposta que o eletrôn apresentará, para se mover entre as bandas de valência e condução, quando for submetido a um campo elétrico (CALLISTER E RETHWISCH, 2016).

A Figura 15 apresenta a diferença de energia de Khon-Sham, onde se observa uma variação em função das estruturas dos TMDs, na ordem MoS₂, WS₂, MoSe₂ e WSe₂; as aproximações foram feitas para os funcionais LDA-CAPZ (quadrados pretos) e GGA-PBE-TS (círculos vermelhos). As nanoestruturas 2-D possuem um caráter semicondutor de *bandgap* variando entre 1,54 e 1,98 eV, como observado na Figura 15, o *bandgap* mínimo de energia aumenta à medida que o número atômico aumenta para os metais de transição, na ordem Mo a W, os átomos de calcogênio mantêm-se estáveis, e também seus *bandgap* GGA-PBE-TS são sempre menores que LDA-CAPZ. Os resultados obtidos concordam bem com os resultados experimentais demonstrando o caráter semicondutor dessas nanoestruturas 2-D e confirmando que o método DFT é confiável.

Figura 15 – Comparação entre os bandgaps mínimos de Kohn-Sham para MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 e WSe_2 obtidos a partir dos funcionais de correlação de troca LDA-CAPZ (quadrados pretos) e GGA-PBE-TS (círculos vermelhos).



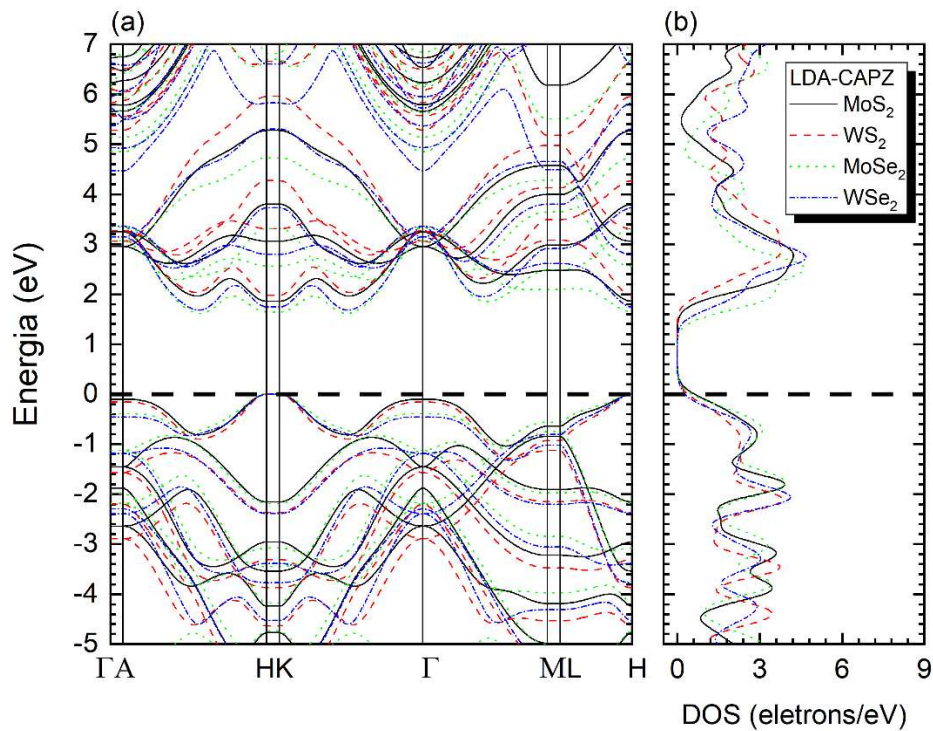
Fonte: Autor (2022).

As Figuras 16 e 17 mostram, em comparações, as estruturas de bandas e Densidade de Estados (DOS) representando o número de estados permitidos pelos elétrons que podem ocupar dentro da faixa de energia de cada nível. Um valor alto de DOS significa que há muitos estados de ocupação disponíveis e um DOS vazio significa que nenhum estado de ocupação pode ser ocupado em um determinado intervalo de energia. Ainda temos a chamada densidade parcial de estados (PDOS), que mostra a contribuição dos orbitais eletrônicos de cada átomo, ou seja, o número de estados permitidos para elétrons por intervalo de energia em cada orbital.

As estruturas de bandas das nanoestruturas do tipo XY_2 ($\text{X}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{Y}=\text{S}, \text{Se}$): MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 e WSe_2 em conjunto com as densidades de estados totais (DOS), são mostradas nas Figuras 16 e 17, obtidas através das aproximações LDA-CAPZ e GGA-PBE-TS, respectivamente, com as correções de interações atômicas do tipo van der Waals, entre os níveis de energia de -5 eV a 7 eV, região próxima ao nível de Fermi. Demarca-se uma linha tracejada em 0,0 eV ao centro das Figuras 16 e 17, referente ao maior nível de energia nas bandas de valência (nível de Fermi). Pode-se perceber diante disso que a estrutura apresentou *bandgap* direto

(valores na Tabela 3), com limite superior de energia na banda de valência no ponto de alta simetria K e limite inferior de energia na banda de condução no ponto K. As densidades de estados levam em consideração as contribuições totais dos orbitais (*s*, *p* e *d*) de cada átomo das nanoestruturas, onde se percebe nas Figuras 16 e 17, as densidades referentes às bandas, abaixo e acima do nível de Fermi (0,0 eV), e ainda, na faixa de *bandgap* as densidades são nulas.

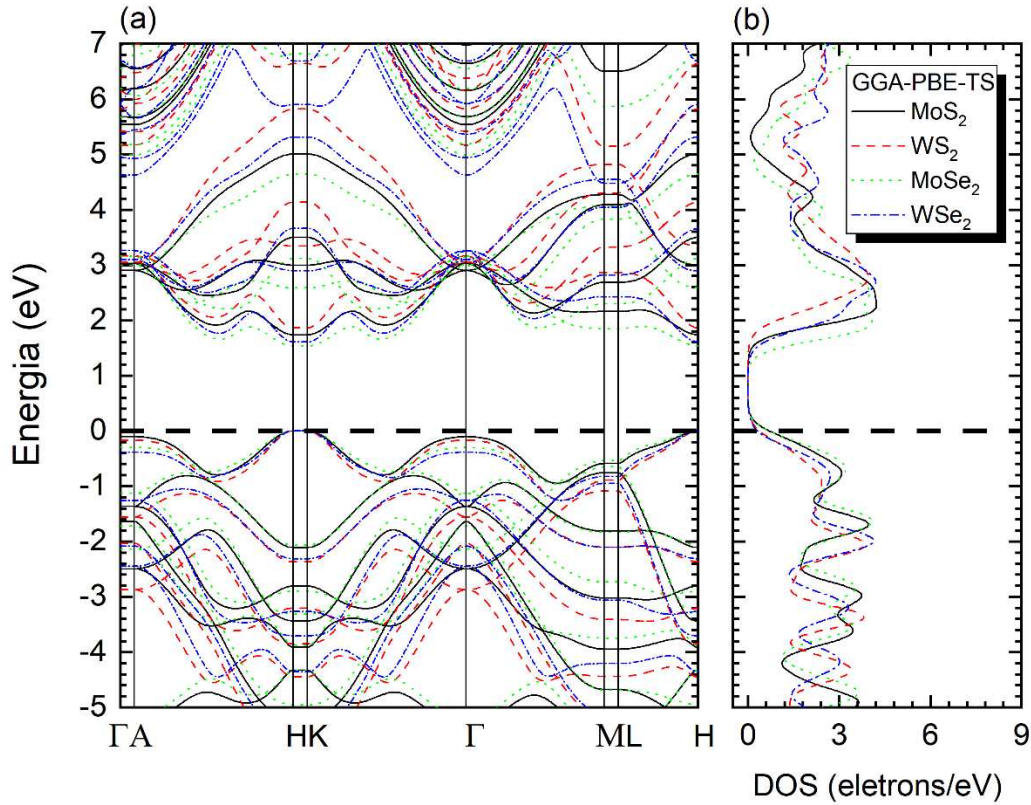
Figura 16 – (a) estruturas de banda de Kohn-Sham e (b) densidade de estados total (DOS) para o MoS₂ (linha sólida preta), WS₂ (linha tracejada vermelha), MoSe₂ (linha pontilhada verde) e WSe₂ (linha tracejada azul) usando LDA funcional de troca de correlação.



Fonte: Autor (2022).

Obtivemos as estruturas de bandas eletrônicas das nanoestruturas fazendo a aproximação GGA-PBE-TS para MoS₂, WS₂, MoSe₂ e WSe₂, descritas na Figura 17, em conjunto com suas respectivas densidades de estados totais (DOS). Observando um pouco acima do nível de Fermi, é possível perceber que as estruturas apresentam *bandgap* direto ($K \rightarrow K$), sendo que: MoSe₂ < WSe₂ < MoS₂ < WS₂ (LDA e GGA), com a seguinte sequência de valores, respectivamente: 1,54; 1,61; 1,74 e 1,87 eV (GGA), e ainda, 1,61; 1,68; 1,86 e 1,98 eV (LDA), conforme apresentado na Tabela 3.

Figura 17 – (a) estruturas de banda de Kohn-Sham e (b) densidade de estados total (DOS) para o MoS_2 (linha sólida preta), WS_2 (linha tracejada vermelha), MoSe_2 (linha pontilhada verde) e WSe_2 (linha tracejada azul linha) usando GGA-PBE-TS funcional de troca de correlação.



Fonte: Autor (2022).

Na Tabela 3, comparam-se os valores obtidos com os valores teóricos e experimentais indicados na literatura, sendo que todos os valores (LDA-CAPZ e GGA-PBE-TS) obtidos foram subestimados em relação aos valores de *bandgap* experimentais [KLOTS (2014), JO (2019), UGEDA (2014), CHIU (2015)]; porém, utilizando a técnica *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*, o resultado para MoS_2 foi preciso, e para MoSe_2 , ficou superestimado em cerca de 3,7%. Em relação aos demais cálculos teóricos que utilizaram os funcionais LDA, PBE E HSE (DING (2011), KORNÁNYOS (2015)), nossos resultados estão aproximados, validando nossos cálculos. Contudo, em todos os resultados, constata-se que essas nanoestruturas são semicondutoras, conforme apresentado na literatura.

Tabela 3 – Os bandgaps calculados (em eV) no K-point dos cálculos DFT para MoS₂, WS₂, MoSe₂ e WSe₂. LDA-CAPZ e GGA-PBE-TS representam os funcionais de troca e correlação usados em nossos cálculos, comparando a dados Experimentais (Exp.) e teóricos com diferentes métodos.

	MoS₂	WS₂	MoSe₂	WSe₂
LDA-CAPZ	1,86	1,98	1,61	1,68
GGA-PBE-TS	1,74	1,86	1,54	1,61
Exp	2,5 ⁷	2,14 ⁴	2,18 ⁵	2,51 ⁶
Exp. (ARPES*)	1,86 ⁷	-	1,58 ⁸	-
LDA ¹	1,86	1,94	1,63	1,74
PBE ¹	1,67	1,81	1,44	1,55
HSE, LDA ²	1,67	1,60	1,40	1,30
PBE ²	1,59	1,58	1,34	1,27

Fonte: Autor (2022).

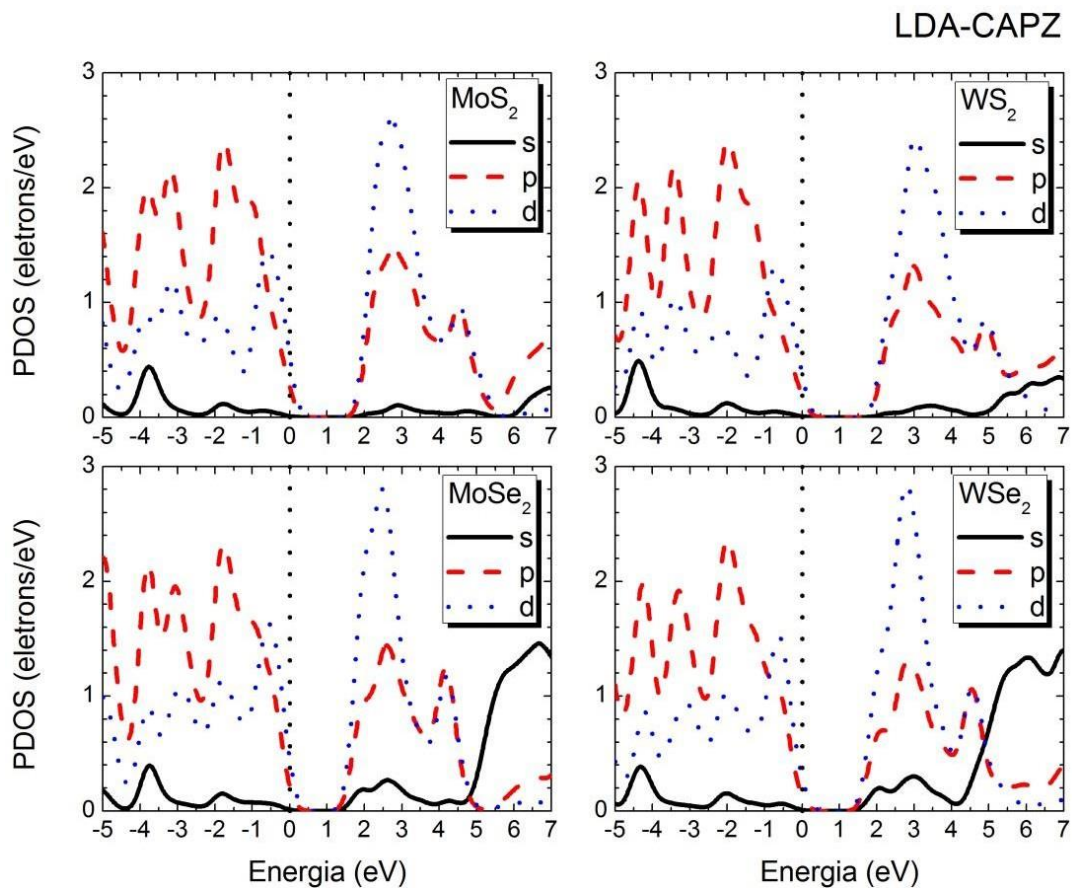
4.2.2 Densidades de Estados Parciais (PDOS)

A densidade de estado parcial – PDOS permite a verificação da contribuição de cada orbital atômico. As Figuras 18 e 19 apresentam as PDOS das estruturas MoS₂, WS₂, MoSe₂ e WSe₂ calculadas através das aproximações LDA e GGA. Para a estrutura de MoS₂, os orbitais atômicos são: Mo-4s², 4p⁶, 4d⁵, 5s¹ e S-3s², 3p⁴, onde abaixo do nível de Fermi, as principais contribuições nas bandas de energia são relativas aos orbitais S-p⁴ e Mo-d⁵, sendo que acima do nível de Fermi percebe-se maior intensidade referente ao orbital Mo-d⁵, com comportamentos semelhantes para cada estrutura, independente das duas aproximações utilizadas (LDA ou GGA). Orbitais atômicos do WS₂: W-5d⁴, 6s² e, S-3s², 3p⁴. Para a estrutura MoSe₂ temos: Mo-4s², 4p⁶, 4d⁵, 5s¹, e Se- 4s², 4p⁴. Por fim, para a estrutura WSe₂: W-5s², 5p⁶, 5d⁴, 6s², e Se-4s², 4p⁴. Assim, para cada estrutura do tipo XY₂ pode-se verificar os orbitais atômicos que mais contribuem para que se tenha uma lacuna (*bandgap*) entre as bandas de valência e condução, caracterizando cada um desses materiais como materiais semicondutores.

Referências utilizadas na Tabela 3 - ¹ DING (2011), ² KORNÁNYOS (2015), ³KLOTS (2014), ⁴ JO (2019), ⁵ UGEDA (2014), ⁶ CHIU (2015), ⁷ EKNAPAKUL (2014), ⁸ ZHANG (2014).

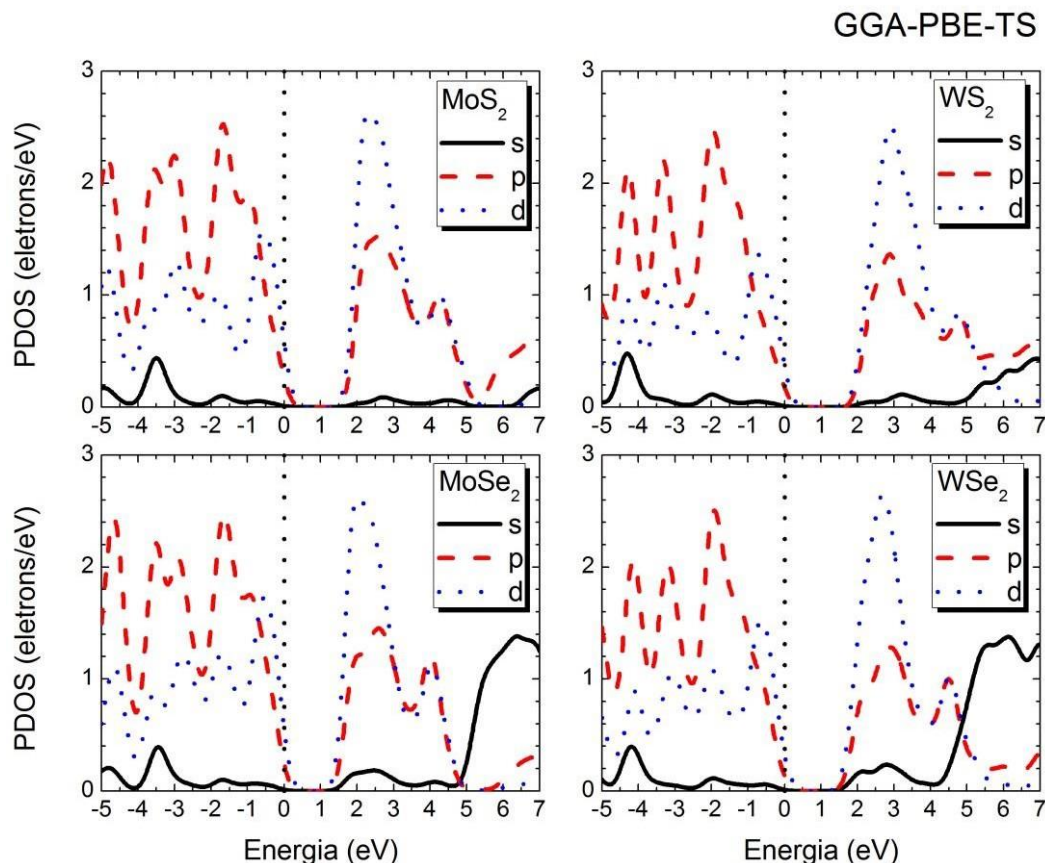
*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy.

Figura 18 – Densidades de Estados Parciais (PDOS) das estruturas do tipo XY_2 utilizando a aproximação LDA. Linha sólida em preto designa o PDOS dos orbitais s , linha tracejada em vermelho os orbitais p , e as linhas pontilhadas em azul estão associadas aos orbitais d .



Fonte: Autor (2022).

Figura 19 – Densidades de Estados Parciais (PDOS) estruturas do tipo XY_2 utilizando a aproximação GGA. Linha sólida em preto designa o PDOS dos orbitais s, linha tracejada em vermelho os orbitais p, e as linhas pontilhadas em azul estão associadas aos orbitais d.



Fonte: Autor (2022).

4.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

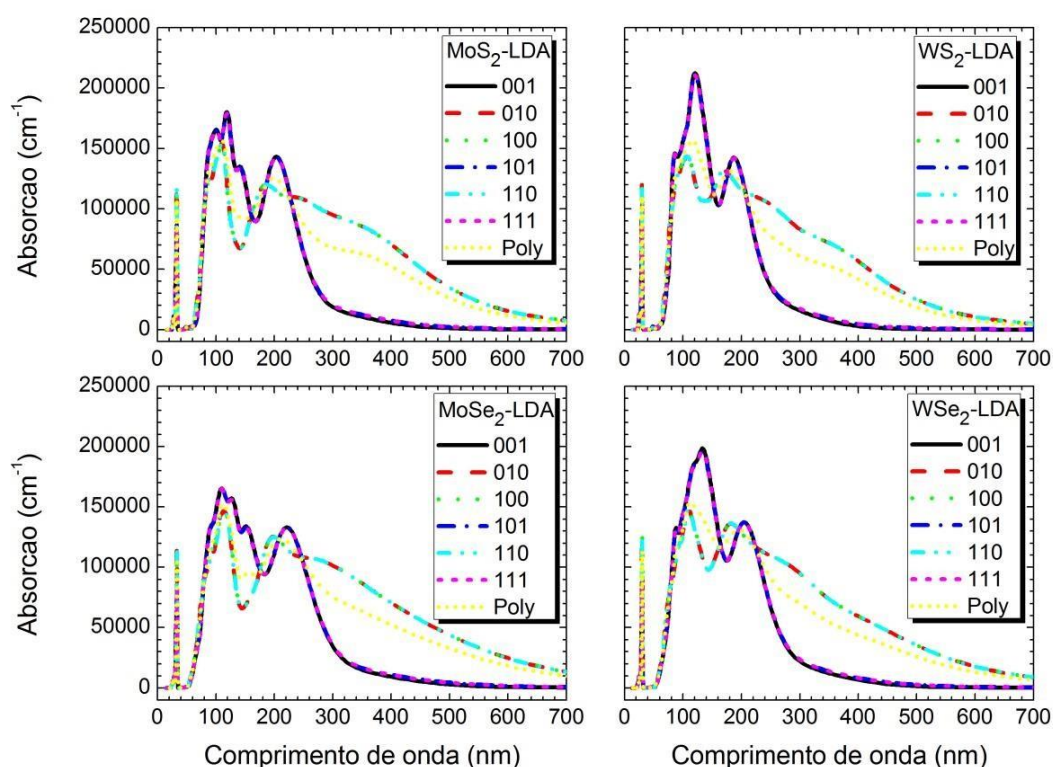
As propriedades ópticas dizem respeito aos fenômenos ópticos de interações envolvendo radiação (ondas eletromagnéticas) e partículas que constituem os materiais sólidos, tais como íons e/ou elétrons. Os dois fenômenos mais importantes que envolvem essas interações são: polarização eletrônica e transições de energia. (CALLISTER e RETHWISCH, 2016).

Para os dicalcogenídeos destaca-se as curvas de absorção óptica as quais se tem por finalidade a investigação da radiação absorvida no processo de absorção óptica em função de comprimento de onda (nm), conforme podemos observar nos espectros das Figuras 20 e 21, obtidas via simulação por meio das aproximações LDA e GGA, para as nanoestruturas de MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$ e WSe_2 .

A absorção de radiação por átomos e moléculas deve estar relacionada

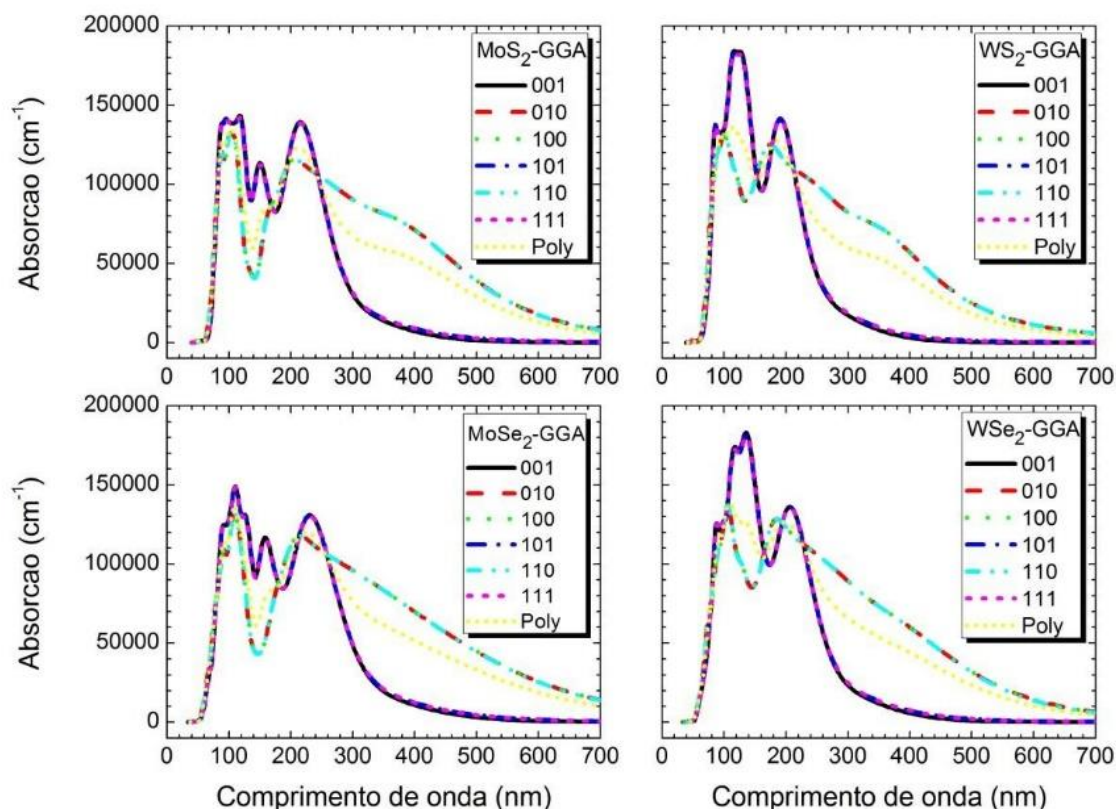
com a frequência da radiação ou com o seu comprimento de onda ($E = h\nu$), sendo h a constante de Planck, pois as transições relacionadas à absorção de radiação dizem respeito às excitações eletrônicas, ou seja, os átomos e moléculas absorvem energia na forma de radiação e os seus respectivos elétrons são excitados para estados mais altos de energia. As excitações eletrônicas estão abrangendo as regiões de ultravioleta (UV), de 0 a 400 nm e do espectro visível (Vis) de 400 a 700 nm. Considerando ambas as aproximações, ocorrem absorções em todo o espectro na região de UV com maiores intensidades nas direções cristalinhas nos planos [101] e [111] de UV-C, e a partir da faixa de UV-B e UV-A até a região do visível as direções com maiores intensidades são [010] e [110]. Contudo, considerando as devidas direções cristalográficas as nanoestruturas absorvem radiação na faixa de UV e visível.

Figura 20 – Absorção óptica (cm^{-1}) versus o comprimento de onda (nm) para as estruturas de MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 e WSe_2 , em diferentes planos cristalinhas: [001], [010], [100], [101], [110], [111] e a amostra policristalina (Poly), utilizando o funcional LDA.



Fonte: Autor (2022).

Figura 21 – Absorção óptica (cm^{-1}) versus o comprimento de onda (nm) para as estruturas de MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 e WSe_2 , em diferentes planos cristalinos: [001], [010], [100], [101], [110], [111] e a amostra policristalina (Poly), utilizando o funcional GGA.



Fonte: Autor (2022).

4.4 PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

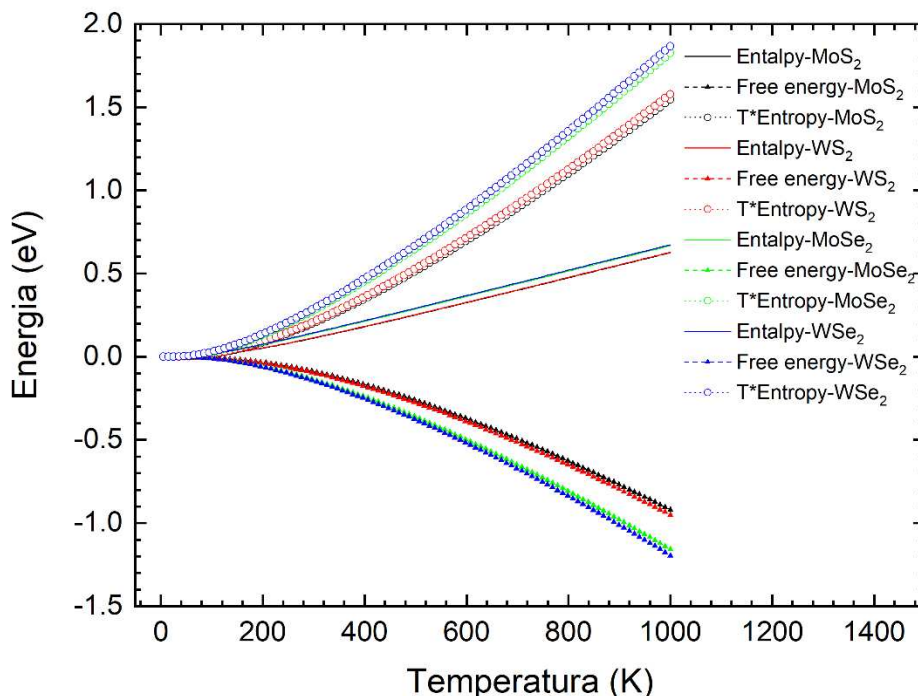
As propriedades termodinâmicas são a resposta de um material quando é afetado por mudanças de temperatura. Quando o material sólido absorve uma certa quantidade de energia na forma de calor, sua temperatura aumentará e isso significa que o material tem uma certa capacidade de absorver calor do ambiente externo, graças a uma propriedade chamada capacidade calorífica, que representa a energia necessária para aumentar a temperatura do material. A capacidade térmica pode ser baseada em condições ambiente que acompanham a transferência de calor, de duas maneiras: uma é manter a capacidade térmica enquanto mantém o volume constante de amostra de material (C_V), a outra é ao manter pressão externa constante (C_P). Para a maioria dos materiais sólidos, há pouca diferença entre essas duas capacidades em

temperatura abaixo da temperatura ambiente.

O estudo dos potenciais termodinâmicos dos materiais é de grande importância para obtenção de novos materiais ou melhoramentos de estruturas e suas respectivas aplicações; as propriedades termodinâmicas podem ser obtidas através de suas características vibracionais. A Figura 22 foi obtida através da predição DFT utilizando os funcionais LDA e GGA para energia (eV) e Temperatura (K) para os dicalcogenetos estudados nesse trabalho; as grandezas obtidas foram: Entalpia (H), Entropia (S) e energia livre de Gibbs (G), as quais foram submetidas a uma variação de temperatura entre 0 a 1000 K. Na Figura 22 observamos que a curva da entropia x temperatura apresenta o mesmo comportamento para os TMD's, assim como as curvas para H e G apresentam comportamento inicial semelhante para temperatura mais baixa, mais para temperaturas superiores aproximadamente a 100 K as curvas para os TMDs começam a apresentar comportamentos distintos.

Analisando o comportamento dos dicalcogenídeos para a energia livre de Gibbs, observamos um comportamento decrescente com o aumento da temperatura de 0 até 1000 K; observamos que próximo a temperatura de 100K os TMDs apresentam valores negativos para a energia de Gibbs. Confinando sua espontaneidade para reações químicas, logo a análise da energia de Gibbs é importante para possível síntese dos materiais em laboratório.

Figura 22 – Energia (eV) versus Temperatura (K) , para as estruturas MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 e WSe_2 .

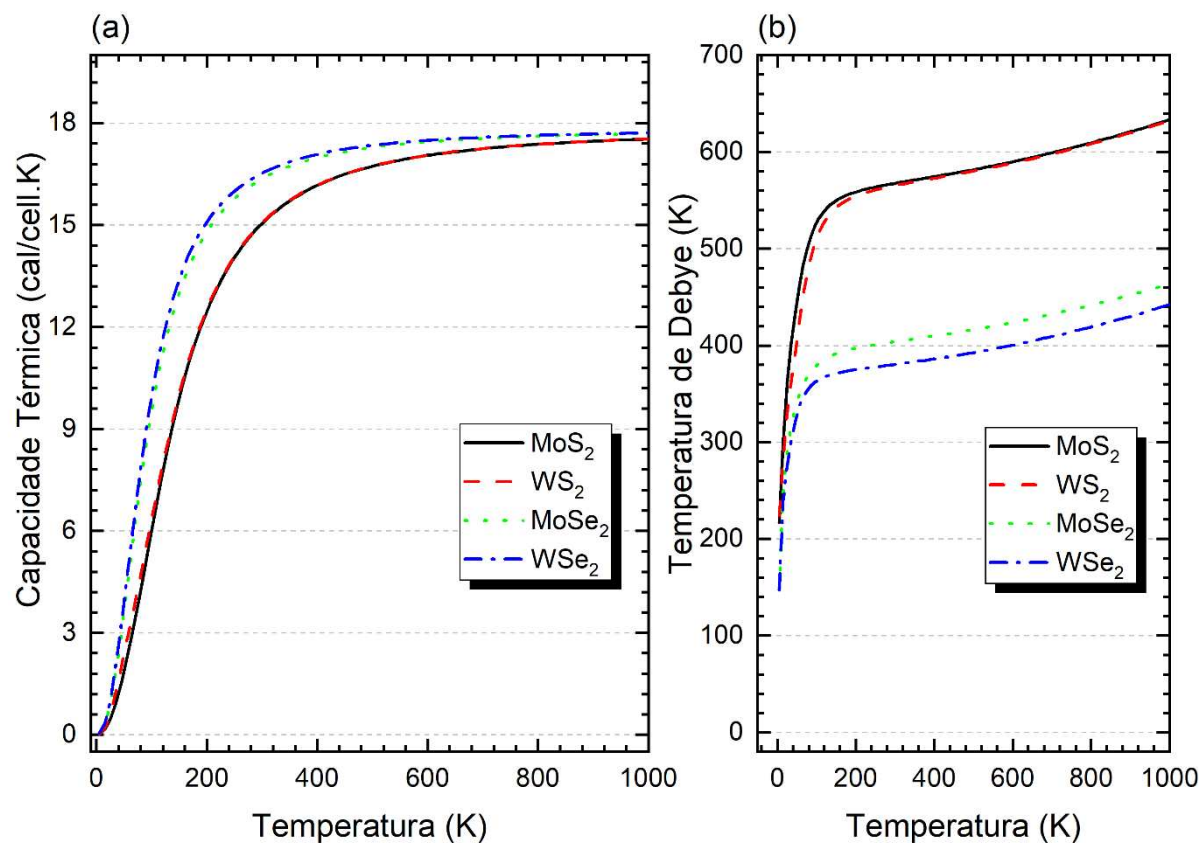


Fonte: Autor (2022).

A Figura 23 apresenta os resultados obtidos para as capacidades térmicas e temperaturas de Debye para os TMDs estudados através dos funcionais LDA e GGA, sendo a variação de temperatura praticada no intervalo entre 0 a 1000 K. Ao analisar o comportamento dos TMDs com o aumento de temperatura observamos que WSe_2 e MoSe_2 apresentam uma capacidade térmica maior em relação ao WS_2 e MoS_2 , o qual aproximadamente 600 K ambos TMDs estudados apresentam capacidade térmica constante.

Analisando a temperatura de Debye que considera o modo normal de oscilações para estruturas cristalinas (OLIVEIRA, 2005, OLIVEIRA E DE JESUS 2017), observamos uma oscilação de valores inversamente ao gráfico de capacidade térmica; para MoS_2 e WS_2 a temperatura de Θ_D cresce proporcional, diferenciando de MoSe_2 e WSe_2 dos valores de Θ_D .

Figura 23 – (a) Capacidades Térmicas (C_V) a volume constante dos TMDs e (b) Temperatura Debye (Θ_D) dos TMDs em função da temperatura, para as estruturas MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 e WSe_2 .



Fonte: Autor (2022).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho foi estudamos as propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas, termodinâmicas e vibracionais dos TDMs, para fins de aplicações no setor aeroespacial;foi utilizamos o ambiente computacional de modelagem da BIOVIA, *software* CASTEP, via Teoria do Funcional de Densidade para os dicalcogenetos de metais de transição, utilizando os funcionais LDA e GGA para melhor aproximação do grau de estabilidade das nanoestruturas de MoS₂, MoSe₂, WS₂ e WSe₂, sendo que, as propriedades estudadas foram obtidas para as monocamadas dos TMD's. Para a otimização geométrica quando levamos as nanoestruturas para seus estados fundamental de energia e analisando seus parâmetros de rede, obtivemos resultados satisfatórios comparando-os com os das literaturas para nanoestruturas estudadas, as bandas de energia dosTMDs, apresentaram *bandgaps* diretos, característicos de materiais semicondutores. Para as estruturas de bandas eletrônicas, quando utilizamos as aproximações LDA-CAPZ e GGA-PBE-TS para as células primitivas de MoS₂, WS₂, MoSe₂ e WSe₂. Um pouco acima do nível de Fermi, é possível perceber que as estruturas apresentam *bandgaps* diretos, sendo que: MoSe₂ < WSe₂ < MoS₂ < WS₂ (LDA e GGA), com a seguinte sequência de valores, respectivamente: 1,15; 1,61; 1,74 e 1,86 eV (GGA), e ainda, 1,61; 1,68; 1,86 e 1,98 eV (LDA).

Para as propriedades ópticas quando aplicamos as aproximações dos funcionais, observamos as absorções dos TMDs em todo o espectro na região de UV, com maior intensidade nessa região nas direções cristalinas dos planos [101] e [111] de UV-C, e a partir da faixa de UV-B e UV-A e a região do visível, as direções com maiores intensidades são [010] e [110]. As temperaturas de Debye mostram uma oscilação de valores de temperatura inversamente ao gráfico da capacidade térmica, onde para MoS₂ e WS₂ as temperaturas de Θ_D crescem proporcionais, diferenciando-se das estruturas de MoSe₂ e WSe₂ em valores de Θ_D .

REFERÊNCIAS

- ALBERTI, G.; COSTANTINO, U. Layered solids and their intercalation chemistry. **Comprehensive Supramolecular Chemistry**, v. 7, n. 1, 1996.
- AL-HILLI, A. A.; EVANS, B. L. The preparation and properties of transition metal dichalcogenide single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 15, n. 2, p. 93-101, 1972.
- ALVES, O. L. Cartilha sobre nanotecnologia. **Brasília: ABDI. Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial**, 2010.
- ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. David. **Física do estado sólido**. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- ASTRATH, Nelson Guilherme Castelli. Determinação e análise de propriedades térmicas e ópticas de sólidos não cristalinos em altas e baixas temperaturas. **Departamento de Física**, 2006.
- ATACA, Can; SAHIN, Hasan; CIRACI, Salim. Stable, single-layer MX₂ transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 16, p. 8983-8999, 2012.
- BLEICHER, Lucas; SASAKI, José Marcos. Introdução à Difração de Raios-X em Cristais. Universidade Federal do Ceará, Setembro de 2000. p.1-20.
- BRONSEMA, Klaas Derk; DE BOER, J. L.; JELLINEK, F. On the structure of molybdenum diselenide and disulfide. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 540, n. 9-10, p. 15-17, 1986.
- CALLISTER JR, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. 882 p.
- CARVALHO, Ricardo Corsini de. Propriedades mecânicas e optoeletrônicas das nanoestruturas NbO₂ e Nb₂O₅ via cálculos de primeiros princípios. Orientador: Edvan Moreira. 2021. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeroespacial) – Universidade Estadual do Maranhão, São Luís, 2021.
- CHIBENI, Silvio Seno et al. A interpretação da mecânica quântica. Com Ciência, 2001.
- CHIU, Ming-Hui et al. Determination of band alignment in the single-layer MoS₂/WSe₂ heterojunction. **Nature communications**, v. 6, n. 1, p. 1-6, 2015.

CLARK, Stewart J. et al. First principles methods using CASTEP. **Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials**, v. 220, n. 5-6, p. 567-570, 2005.

COURTEILLE, Ph.W. Mecânica Quântica: Aulas em Física para pósgraduação.

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**, v. 111, p. 25-33, 2017.

DAS, Saptarshi et al. Beyond graphene: progress in novel two-dimensional materials and van der Waals solids. **Annual Review of Materials Research**, p. 1-27, 2015.

DIAS, Marcos Lima. **Investigação por DFT de fios de Fe, Co e Ni dopados**. 2015. 32 p. Monografia - UFMA, São Luís - MA, Janeiro de 2015.

DING, Yi et al. First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX₂ (M= Mo, Nb, W, Ta; X= S, Se, Te) monolayers. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 11, p. 2254-2260, 2011.

DUARTE, H. A.; ROCHA, W. R. **Teoria do Funcional da Densidade**. In: MORGON, H. N.; COUTINHO, K. Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. 1. ed. [S.l.]: Livraria da Física, 2007. Cap. 3, p. 540.

EFTEKHARI, Ali. Molybdenum diselenide (MoSe₂) for energy storage, catalysis, and optoelectronics. **Applied Materials Today**, v. 8, p. 1-17, 2017.

EKNAPAKUL, T. et al. Electronic structure of a quasi-freestanding MoS₂ monolayer. **Nano letters**, v. 14, n. 3, p. 1312-1316, 2014.

FAZZIO, Adalberto; CANUTO, Sylvio; VIANNA, José David M. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional**. 2 ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2018.

FIIIPPONI, Luisa; SUTHERLAND, Duncan (Ed.). **Nanotechnologies: principles, applications, implications and hands-on activities: A compendium for educators**. European Union, Directorate General for Research and Innovation, 2012.

FREITAS, Darlene Pereira. **Monocamada do Dissulfeto de Molibdênio: Um Estudo DFT e DFPT**. 2019. 76 f. TCC (Graduação) - Curso de Física, Dfis, Universidade Estadual do Maranhão, São Luís, 2019. Cap. 4.

GEIM, Andre K.; GRIGORIEVA, Irina V. Van der Waals heterostructures. **Nature**, v. 499, n. 7459, p. 419-425, 2013.

GRECA, Ileana M.; FREIRE JR, Olival. Ênfase conceitual e interpretações no ensino da Mecânica Quântica. **Teoria Quântica: estudos históricos e implicações culturais**, p. 359, 2011.

GREENWOOD, N.; EARNSHAW, Alan. Química de los elementos. 1997.

HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. **Fundamentos de Física**, vol. 4: óptica e física moderna. 10ª edição. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2016.

HANKARE, P. P. et al. WS₂ thin films: Opto-electronic characterization. **Journal of alloys and compounds**, v. 479, n. 1-2, p. 657-660, 2009.

INSTITUTO INOVAÇÃO. **Nanotecnologia**. 2005. Disponível em: < <http://inventta.net/wpcontent/uploads/2010/07/Nanotecnologia.pdf>. >. Acesso em: 11 mar. 2022.

JAMES, Philip B.; LAVIK, M. T. The crystal structure of MoSe₂. **Acta Crystallographica**, v. 16, n. 11, p. 1183-1183, 1963.

JARIWALA, Deep et al. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. **ACS nano**, v. 8, n. 2, p. 1102-1120, 2014.

JO, Sanghyun et al. Mono-and bilayer WS₂ light-emitting transistors. **Nano letters**, v. 14, n. 4, p. 2019-2025, 2014.

JOSE FILHO, Carlos. **Estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC)**. 2010. Disponível em: <https://www.blogdoprofessorcarlao.com.br/2010/11/estrutura-cristalina-cubica-de-face.html>. Acesso em: 01 out. 2021.

KITTEL, Charles. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Tradução: Ronaldo Sérgio de Biasi. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. 578 p.

KLOTS, A. R. et al. Probing excitonic states in suspended two-dimensional semiconductors by photocurrent spectroscopy. **Scientific reports**, v. 4, n. 1, p. 1-7, 2014.

KORMÁNYOS, Andor et al. k·p theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. **2D Materials**, v. 2, n. 2, p. 022001, 2015.

KREMER, Luiz Felipe et al. Estudo teórico de nanodomínios de grafeno e siliceno em carbetos de silício. 2018.

LÊDO, JCS. **Questões bioéticas suscitadas pela nanotecnologia**. 2006. 120f. 2006. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Bioética)–Centro Universitário São Camilo, São Paulo.

LEVINE, Mindy et al. Quantum chemistry. 7 ed. 1991. PEARSON. 700 p.

MOREIRA, E.; BARBOZA, C.A.; ALBUQUERQUE, E.L.; FULCO, U.L.; HENRIQUES, J.M.; ARAÚJO, A.I. Vibrational and thermodynamic properties of orthorhombic CaSnO_3 from DFT and DFPT calculations. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 77, p. 85-91, 2015.

MOREIRA, E.; FREITAS, D.; AZEVEDO, D. **Nanoestrutura 2-D do Dissulfeto de Molibdênio: Um Estudo via Teoria do Funcional da Densidade**. OmniScriptum GmbH & Co. KG – Riga Letónia, 2020. 92p. ISBN: 978-620-2-55927-0

MOREIRA, Edvan. Propriedades estruturais e optoeletrônicas dos compostos SrSnO_3 , $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{SnO}_3$ e BaSnO_3 . 2011. 211 p. Tese - UFRN, Natal - RN, Julho de 2011.

MORGON, Nelson H.; COUTINHO, Kaline Rabelo. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. 1 ed. São Paulo: Livraria da Física, 2007. 539 p.

OLIVEIRA IVAN S.; DE JESUS, V. L. B. d. **Introdução à Física do Estado Sólido**. [S.l.]: Livraria da Física, 2017. 522 p. ISBN 9788578614874.

OLIVEIRA, Ivan S. **Introdução à física do estado sólido**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2005.

OLIVEIRA, Ivan S.; DE JESUS, Vitor LB. **Introdução à física do estado sólido**. 2 ed. São Paulo: Livraria da Física, 2011. 507 p.

OLIVEIRA, Wesley Kerdex Cordeiro de. **Modelagem computacional da fase 2H do dissulfeto de molibdênio**. 2018. 64 p. Monografia - UEMA, São Luís - MA, 2018.

PERDEW, John P.; BURKE, Kieron; ERNZERHOF, Matthias. Generalized gradient approximation made simple. **Physical review letters**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

PERDEW, John P.; ZUNGER, Alex. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.

PINTO, Leandro Moreira de Campos. **A teoria do funcional da densidade na caracterização de fases intermetálicas ordenadas**. 2009. 104 p. Dissertação - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2009.

RAPPE, A. K.; COLWELL, K. S.; CASEWIT, C. J. Application of a universal force field to metal complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 16, p. 3438-3450, 1993.

SANTOS, Luís Presley Serejo dos. **Caracterização óptica e estrutural de PbTiO₃ nanoestruturado obtido por moagem mecânica de alta energia**. 2002. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SCHÖNFELD, B.; HUANG, J. J.; MOSS, S. C. Anisotropic mean-square displacements (MSD) in single-crystals of 2H- and 3R-MoS₂. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 39, n. 4, p.404-407, 1983.

SCHOONHEYDT, Robert A. et al. Pillared clays and pillared layered solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, n. 12, p. 2367-2371, 1999.

SCHUTTE, W. J.; DE BOER, J. L.; JELLINEK, F. Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 70, n. 2, p. 207-209, 1987.

UGEDA, Miguel M. et al. Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor. **Nature materials**, v. 13, n. 12, p. 1091-1095, 2014.

VASCONCELOS NETO, A. P. **Estudo do efeito da solvatação aquosa sobre os parâmetros geométricos da epinefrina usando dinâmica molecular de Car-Parrinello**. 2014. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) - Câmpus Central - Sede: Anápolis – CET, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis-GO.

WANG, Qing Hua et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nature nanotechnology**, v. 7, n. 11, p. 699-712, 2012.

WILSON, JI A.; YOFFE, A. D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. **Advances in Physics**, v. 18, n. 73, p. 193-335, 1969.

YANG, D.; FRINDT, R. F. Li-intercalation and exfoliation of WS₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 57, n. 6-8, p. 1113-1116, 1996.

YU, Hongyi; YAO, Wang. Valley-spin physics in 2D semiconducting transition metal dichalcogenides. **2D Materials: Properties and Devices**, 2017.

ZHANG, Yi 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.

ZHU, Zhiyong Y.; CHENG, Yingchun C.; SCHWINGENSCHLÖGL, Udo. Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors. **Physical Review B**, v. 84, n. 15, p. 153402, 2011.