



Uema
UNIVERSIDADE ESTADUAL
DO MARANHÃO



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AEROESPACIAL DA
REDE NORDESTE AEROESPACIAL (PPGEA)

MESTRADO EM ENGENHARIA AEROESPACIAL

MARCUS VINICIUS DURANS PEREIRA

EFEITOS TERMO-ELÉTRICOS E MAGNÉTICOS DAS
MONOCAMADAS TMDs $1T' - RuWTe_2$ E $1T' - WTe_2$ VIA SIMULAÇÃO
COMPUTACIONAL

São Luís - MA

2024

MARCUS VINICIUS DURANS PEREIRA

EFEITOS TERMO-ELÉTRICOS E MAGNÉTICOS DAS
MONOCAMADAS TMDs $1T'$ – RuWTe_2 E $1T'$ – WTe_2 VIA SIMULAÇÃO
COMPUTACIONAL

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 com ênfase em Materiais e Tecnologias Aeroespaciais.

Orientador: Prof. Dr. Edvan Moreira

São Luís - MA

2024

Pereira, Marcus Vinicius Durans.

Efeitos termo-elétricos e magnéticos das monocamadas TMDs $1T' - RuWTe_2$ e $1T' - WTe_2$ via simulação computacional / Marcus Vinicius Durans Pereira. – São Luís, 2024.

146 f

Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeroespacial) – Universidade Estadual do Maranhão, 2024.

Orientador: Prof. Dr. Edvan Moreira.

1.Monocamadas. 2.Dicalcogenetos de metais de transição. 3.Teoria do Funcional da Densidade. 4.Efeitos termo-elétricos e magnéticos. I.Título.

CDU: 620.3:004.9

MARCUS VINICIUS DURANS PEREIRA

**EFEITOS TERMO-ELÉTRICOS E MAGNÉTICOS DAS
MONOCAMADAS TMDs $1T'$ – $RuWTe_2$ E $1T'$ – WTe_2 VIA SIMULAÇÃO
COMPUTACIONAL**

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 com ênfase em Materiais e Tecnologias Aeroespaciais.

Aprovado em: ____ de _____ de 2024.

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente

EDVAN MOREIRA

Data: 07/11/2024 16:00:57-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Edvan Moreira (Orientador)

Universidade Estadual do Maranhão - (UEMA)



Documento assinado digitalmente

FERNANDO MARQUES DE OLIVEIRA MOUCHERE

Data: 07/11/2024 16:07:01-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Fernando Marques de Oliveira Mouchereck (membro interno)

Universidade Estadual do Maranhão - (UEMA)

Prof. Dr. David Lima Azevedo (membro externo)

Universidade de Brasília - (UnB)

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, louvo a Deus Todo-Poderoso por sua ajuda implacável para terminar e concluir esta dissertação e também o mestrado.

Aos meus pais, pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Agradeço a minha mãe Maria de Lourdes Durans Pereira, heroína que me deu apoio, incentivo nas horas difíceis, de desânimo e cansaço.

Ao meu pai Gilberto Martins Pereira, que apesar de todas as dificuldades me fortaleceu e que para mim foi muito importante.

Aos meus irmãos Gilberto Júnior e Albert Durans, que sempre se preocuparam comigo, em meios às dificuldades.

A Danielle, minha esposa, sempre ao meu lado, por nunca ter me deixado desistir, mesmo nos momentos mais difíceis que já enfrentei até agora. Você com a paciência e sabedoria e sempre com bons conselhos, por ter dado apoio e consolo nos momentos em que mais precisei. Não tenho palavras realmente para agradecer tudo o que tem feito na minha vida.

A todos os meus amigos, pelo aprendizado, pelas discussões, e pelas alegrias compartilhadas, que de alguma forma fizeram parte dessa jornada, Ana Lícia, Luana Roberta e Francisca Moreira.

Ao meu orientador professor Dr. Edvan Moreira pelo apoio e orientação contínuos ao longo do trabalho de minha dissertação de mestrado. Sua paciência, motivação, entusiasmo e imenso conhecimento foram muito importantes para o meu trabalho. Obrigado por ter acreditado em mim e por estar sempre disposto a me ajudar.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial (PPGEA), Dr. Felix, Dr. Fernando Mouchereck, Dr. Alangir Khan, por todo o conhecimento transmitido, seja em sala de aula ou em conversas informais nos corredores.

Agradeço ao Grupo de Modelagem Computacional (GMC), pelas reuniões e discussões sobre os mais variados e interessantes projetos expostos nas apresentações semanais que tornaram a rotina no departamento muito mais interessante. Também devo mencionar que foi através deste grupo que tive acesso aos recursos computacionais sem os quais os resultados deste trabalho não seriam obtidos.

Aos membros da banca examinadora por terem aceitado o convite, colaborando para a melhoria deste trabalho.

Por fim, agradeço a Universidade Estadual do Maranhão, pela oportunidade de ingressar no PPGEA, que tornou essa pesquisa possível, e foi de fundamental importância para minha capacitação profissional. Além de ter colaborado com apoio financeiro da bolsa de pesquisa durante todo o período do mestrado. Agradeço também ao corpo docente, direção e administração, que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior, eivado pela acendrada confiança no mérito e ética aqui presentes e

por ter me proporcionado um ensino excepcional, imprescindível para a construção de um bom profissional.

Muito obrigado àqueles que diretamente e indiretamente me ajudaram a concluir mais essa missão. Que Deus abençoe a todos.

“Nossa maior fraqueza está em desistir. A maneira mais certa de ter sucesso é sempre tentar mais uma vez”

Thomas Edison

RESUMO

Dicalcogenetos de metais de transição (*transition metal dichalcogenides*, TMDs) são compostos químicos que consistem de dois átomos calcogênios (Te, Se ou S) conectados por ligações covalentes a um átomo de metal de transição, possuindo a forma estrutural MX_2 . Nesta pesquisa, realizou-se a modelagem e simulação computacional, seguida da análise de propriedades físicas das monocamadas monoclinicas ($1T'$) dos TMDs ditelureto de tungstênio (WTe_2) e ditelureto de tungstênio-rutênio ($RuWTe_2$), substituindo nesta última um átomo de W por um átomo de Ru na célula primitiva, via formalismo da teoria do funcional da densidade (*density functional theory*, DFT), considerando principalmente a aproximação do gradiente generalizado (GGA) e o funcional híbrido HSE06 para estimativa de *bandgap*, a partir das nanoestruturas em seu estado de mínima energia. Os parâmetros de rede do TMD proposto $1T' - RuWTe_2$ são compatíveis com o TMD $1T' - WTe_2$ já conhecido na literatura. O bandgap estimado para $1T' - RuWTe_2$ foi de 0,50 e 0,35 eV, para as bandas com spin *up* e *down*, respectivamente, caracterizando-o como semicondutor, enquanto que o $1T' - WTe_2$ apresentou características de condutor. Quanto a natureza magnética, estes TMDs apresentaram ferromagnetismo, e uma aparente tendência do $1T' - RuWTe_2$ para ferrimagnetismo. Analisou-se ainda a densidade de estados parciais, os potenciais termodinâmicos e a capacidade térmica, em que se destacam a potencial síntese e estimativa de novas tecnologias como nanodispositivos termo-elétricos e magnéticos do TMD $1T' - RuWTe_2$.

Palavras-chave: monocamadas; dicalcogenetos de metais de transição; teoria do funcional da densidade; efeitos termo-elétricos e magnéticos.

ABSTRACT

Transition metal dichalcogenides (TMDs) are chemical compounds consisting of two chalcogen atoms (Te, Se or S) connected by covalent bonds to a transition metal atom, having the structural form MX_2 . In this research, modeling and computer simulation were carried out, followed by an analysis of the physical properties of monoclinic monolayers ($1T'$) of tungsten ditelluride (WTe_2) and tungsten-ruthenium ditelluride ($RuWTe_2$) TMDs, the latter replacing a W atom with a Ru atom in the primitive cell, from density functional theory (DFT) formalism, mainly considering the generalized gradient approximation (GGA) and the HSE06 hybrid functional for bandgap estimation, from nanostructures in their minimum energy state. The lattice parameters of the proposed $1T' - RuWTe_2$ TMD are compatible with the $1T' - WTe_2$ TMD already known in literature. The estimated bandgap for $1T' - RuWTe_2$ was 0.50 and 0.35 eV, for the spin up and down bands, respectively, characterizing it as a semiconductor, while $1T' - WTe_2$ showed conductor characteristics. As for their magnetic nature, these TMDs showed ferromagnetism, with $1T' - RuWTe_2$ showing an apparent tendency towards ferrimagnetism. The density of partial states, thermodynamic potentials and thermal capacity were also analyzed, highlighting the potential for synthesis and estimation of new Technologies such as thermo-electric and magnetic nanodevices of the $1T' - RuWTe_2$ TMD.

Keywords: monolayers; transition metal dichalcogenides; density functional theory; thermo-electric and magnetic effects.

LISTA DE SIGLAS

0D - Zero-dimensionais
1D - Unidimensionais
2D - Bidimensionais
3D - Tridimensionais
CVD - Chemical Vapor Deposition
DFA - Density Function Approximation
DFT - Density Funcional Theory
DOS - Density of States
GGA - Generalized Gradient Approximation
GMC - Grupo de Modelagem Computacional
HK - Hohenberg-Khon
HF - Hatree-Fock
IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada
LDM - Low Dimensional Materials
LDOS - Density of Local States
NMs - Nanomaterials
PPGEA - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial
PDOS - Partial Density of States
SCF - Self-Conssistent Field
TMD - Transition Metal Dichalcogenide

Lista de Figuras

1	Representação esquemática de acordo com a dimensionalidade (3D, 2D, 1D e 0D) do material.	24
2	Materiais de baixa dimensão com diferentes formatos.	25
3	Estrutura do grafeno monocamada.	27
4	Visualização esquemática das principais rotas de produção.	28
5	Ilustração da formação de nanoestruturas de Grafeno.	29
6	Alguns materiais 2D que foram previstos teoricamente e estudados após a pesquisa sobre o grafeno.	31
7	Ilustração da construção de uma heteroestrutura. Se considerarmos que os cristais 2D são análogos aos blocos Lego (painel direito), a construção de uma grande variedade de estruturas em camadas torna-se possível.	33
8	Tabela periódica com destaque para os metais de transição (em marrom) e calcogênios (em amarelo) cujas combinações formam TMDs com estrutura lamelar.	35
9	Estrutura cristalina MX_2 de um TMD na forma de bulk.	36
10	Ilustração mostrando o preenchimento progressivo dos orbitais d entre os estados de ligação (σ^*) e anti-ligação (σ) nos grupos 4, 5, 6, 7, 10. D_{3h} e D_{3d} (equivalente a O_h) referem-se aos grupos pontuais associados à coordenação trigonal prismática e octaédrica. Os estados preenchidos e vazios estão em azul escuro e claro, respectivamente. . .	39
11	Evolução da estrutura de bandas do MoS_2 em função do número de camadas. (a) bulk, (b) 4 camadas, (c) 2 camadas e (d) monocamada.	41
12	Dispositivos construídos a partir dos TMDs 2D usando suas propriedades físicas, químicas e optoeletrônicas únicas.	42

13	De cima para baixo: em projeção plana, visão prospectiva e projeção lateral de estruturas TMDs trigonais prismáticas (esquerda) e octaédricas (direita). Os politipos correspondentes típicos são o 2H e o 1T, respectivamente. As células unitárias projetadas na superfície são desenhadas em vermelho e contêm três átomos, 1 metal e 2 calcogênio; para o politipo 2H, os dois átomos de calcogênio estão sobrepostos.	43
14	Da esquerda para a direita 1T (simetria trigonal, uma camada por célula unitária, coordenação octaédrica), 2H (simetria hexagonal, 2 camadas por célula unitária, coordenação prismática trigonal) e 3R (simetria romboédrica, 3 camadas por célula unitária, coordenação trigonal prismática). A projeção da célula unitária está em vermelho.	45
15	Visão das projeções plana, prospectiva e lateral de estruturas com uma camada de TMD octaédrica 1T (esquerda) e octaédrica distorcida 1T' (direita). A distorção é devida ao deslocamento do metal ao longo de b (setas verdes) e pelo consequente emparelhamento das fileiras de metal em cadeias em zigue-zague (linhas verdes tracejadas) que correm ao longo da direção a . Em 1T', a célula unitária hexagonal (azul) tem um lado de tamanho duplo ao longo de uma direção em comparação com a estrutura 1T. Uma célula unitária retangular (vermelho escuro) é normalmente preferida em vez da hexagonal.	46
16	Ciclo de autoconsistência da DFT.	65
17	Erros relativos em gaps de semicondutores para diferentes funcionais.	74
18	Rede tridimensional e célula primitiva.	75
19	Representação das redes de Bravais em duas dimensões: (a) rede quadrada; (b) rede hexagonal; (c) rede retangular; (d) rede retangular centrada. A rede oblíqua é o caso mais geral de rede bidimensional onde $ \vec{a}_1 \neq \vec{a}_2 $ e $\varphi = 90$	76
20	Os sete sistemas cristalinos e as 14 redes de Bravais.	77
21	Célula unitária de Wigner-Seitz de uma rede bidimensional.	78
22	Primeira ZB da rede monoclinica. Detalhe para a região de alta simetria em vermelho.	80
23	Potencial periódico $U(\vec{r})$ de um cristal plotado em função da posição dos íons ($\vec{r}$) em um eixo.	81
24	Comparação das bandas de materiais condutores, isolantes e semicondutores.	90

25	Figura superior: curva de histerese; inicialmente, a amostra é exibida em um estado desmagnetizado. A magnetização aparece quando um campo magnético H imposto, modifica e eventualmente elimina a microestrutura dos domínios ferromagnéticos magnetizados em diferentes direções, para revelar a magnetização espontânea M_s . A remanência M_r que permanece quando o campo aplicado é restaurado a zero, e a coercividade H_c , que é o campo reverso necessário para reduzir a magnetização a zero, são indicados na curva. Figura inferior: (a) Perdas magnéticas devido a mudanças \ magnetização e (c) Energias livres associadas às mudanças das energias de Helmholtz (F) e Gibbs (G) do processo reversível da curva de magnetização.	94
26	(a) Célula primitiva do TMD monoclinico $1T' - RuWTe_2$, (b) vista lateral da célula, e (c) replicação da célula nas direções A e B, ao longo das coordenadas x e y, respectivamente.	102
27	(a) Célula primitiva do TMD monoclinico $1T' - WTe_2$, (b) vista lateral da célula, e (c) replicação da célula nas direções A e B, ao longo das coordenadas x e y, respectivamente.	102
28	Convergência da energia das nanoestruturas do TMD: (a) $1T' - RuWTe_2$, e (b) $1T' - WTe_2$.	103
29	Estrutura de bandas de energia do TMD monoclinicos $1T' - RuWTe_2$ utilizando o funcional HSE06, com as linhas em preto representando o estado up, e as linhas em vermelho representando o estado down.	105
30	Estrutura de bandas de energia do TMD monoclinicos $1T' - WTe_2$ utilizando o funcional HSE06, com as linhas em preto representando o estado <i>up</i> , e as linhas em vermelho representando o estado <i>down</i>	106
31	Densidades de estados parciais (PDOS), com diferença entre os estados com projeção <i>up</i> ($\uparrow$) e <i>down</i> ($\downarrow$), para o átomo de Rutênio (Ru), que constitui o TMD $1T' - RuWTe_2$, utilizando o funcional híbrido HSE06.	107
32	Densidades de estados parciais (PDOS), com diferença entre os estados com projeção <i>up</i> ($\uparrow$) e <i>down</i> ($\downarrow$), para o átomo de Tungstênio (W), que constitui os TMDs (a) $1T' - RuWTe_2$ e (b) $1T' - WTe_2$, utilizando o funcional híbrido HSE06.	108
33	Densidades de estados parciais (PDOS), com diferença entre os estados com projeção <i>up</i> ($\uparrow$) e <i>down</i> ($\downarrow$), para o átomo de Telúrio (Te), que constitui os TMDs (a) $1T' - RuWTe_2$ e (b) $1T' - WTe_2$, utilizando o funcional híbrido HSE06.	109
34	(a) Entalpia (eV), (b) energia livre de Gibbs (eV), em função da temperatura (K) das nanoestruturas monoclinicas ($1T'$) dos TMDs $1T' - RuWTe_2$ (linha em preto), e $1T' - WTe_2$ (linha em vermelho), utilizando o funcional GGA-PBE.	111

35	(a) $T \times \text{Entropia}$ (eV), e (b) capacidade térmica (cal/cell.K) em função da temperatura (K) das nanoestruturas monoclinicas $1T' - RuWTe_2$ (linha em preto), e $1T' - WTe_2$ (linha em vermelho), utilizando o funcional GGA-PBE.	112
----	--	-----

Lista de Tabelas

- 1 Parâmetros de rede para as fases monoclinicas de $1T' - RuWTe_2$, e $1T' - WTe_2$. Os comprimentos dos parâmetros de rede (a, b, c) estão em Å, volumes (V) em Å³, e os ângulos (α, β, γ) em graus. 101

Sumário

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Justificativa	20
2 OBJETIVOS	22
2.1 Geral	22
2.2 Específico	22
3 REFERENCIAL TEÓRICO	23
3.1 Materiais de Baixa Dimensão	23
3.1.1 Materiais Bidimensionais	25
3.1.2 Dicalcogenetos de Metais de Transição	34
3.2 Engenharia para Eletrônica Inovadora	37
3.2.1 Orbital eletrônico - d	37
3.2.2 Engenharia Bandgap para eletrônica inovadora	39
3.4 Polimorfos e Politipos em TMDs	42
3.5 Estrutura Distorcidas	45
3.5.1 Fase 1T'	45
3.6 Mecânica Quântica e o Problema de Muitos Corpos	48
3.7 Aproximação de Born-Oppenheimer	51
3.8 Teoria do Funcional da Densidade	52
3.9 Teoremas de Hohenberg-Kohn	54
3.10 Equações de Kohn-Sham	60
3.10.1 Aproximação para o funcional de troca e correlação	65
3.10.1.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)	66
3.10.1.2 Aproximação do Gradiente Genaralizado (GGA)	68

3.11 Funcional HSE06	70
3.12 Estrutura Cristalina	74
3.12.1 A relação entre Rede Reciproca e Zona de Brillouin	78
3.12.2 Teorema de bloch	80
3.12.3 Base de ondas planas	83
3.12.4 Pseudopotenciais	85
3.13 Propriedades Eletrônicas	89
3.13.1 Estrutura de bandas	89
3.13.2 Densidade de estados	91
3.14 Conceitos em Magnetismo	92
3.14.1 Propriedades magnéticas dos materiais	93
3.15 Propriedades Termodinâmicas	95
4 METODOLOGIA	99
4.1 Software	99
4.2 Procedimento computacional	100
5 RESULTADO E DISCUSSÕES	101
5.1 Geometria de Estado Fundamental	101
5.2 Bandas de Energia de Kohn-Sham e Propriedades Magnéticas	103
5.3 Densidade de Estados Parciais (PDOS)	106
5.4 Propriedades Termodinâmicas	109
5.4.1 Potenciais termodinâmicos	109
5.4.2 Capacidade térmica	111
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	113
REFÊRENCIAS	114
APÊNDICE	139
A Trabalho da Dissertação	140

1 INTRODUÇÃO

A busca pelo domínio da tecnologia espacial, a partir do término da Segunda Guerra Mundial (1945), permitiu que grandes avanços tecnológicos ocorressem, principalmente em termos de dispositivos eletrônicos e de comunicação. Com o passar dos anos, ao se discutir comunicações via satélite, especialmente as tecnologias envolvidas, a comunidade científica se preocupa em desenvolver sistemas de comunicação de tamanho limitado e com excelente eficiência operacional e energética. Surgiu o grande interesse em dispositivos leves, compactos, de qualidade e com capacidade de atender os serviços necessários para sustentar uma missão espacial (Umbrello, 2018).

Nas últimas décadas, a busca por dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos de alto desempenho tem gerado competições positivas entre grupos de pesquisas e empresas ao redor do mundo (Kassal; Steinberg; Seinberg, 2018; Li *et al.*, 2018; Narayanan; Dewan; Chakraborty, 2018; Thakur *et al.*, 2012). Na atualidade nos deparamos com dispositivos eletrônicos cada vez mais sofisticados, compactos e com melhores desempenhos, como é o caso de dispositivos de armazenamento e processamento. Dessa forma, é natural o surgimento de trabalhos que buscam entender as propriedades eletrônicas de sistemas físicos que tem evidentes efeitos quânticos (Chhowalla *et al.*, 2013).

Um dos grandes obstáculos a ser ultrapassado na busca de dispositivos menores e mais eficientes se dá nos materiais utilizados. O silício por exemplo, utilizado na fabricação de grande parte dos semicondutores, apresenta sinais de reduzir o ritmo de aumentos de performance em processadores e sistemas integrados a cada nova geração de dispositivos. Por tais dificuldades a Intel, planeja que seu próximo “node” se distanciem do silício como matéria prima principal, buscando obter melhorias através de novos materiais que permitam maiores aumentos de performance assim como possíveis reduções de custos de fabricação (Antônio, 2015; Sedra; Smith, 2007).

Desde a descoberta do grafeno em 2004 (Novoselov *et al.*, 2004), que rendeu o prêmio Nobel a Geim e Novoselov (2010), houve um interesse crescente em materiais bidimensionais (2D), tanto da comunidade científica, quanto da indústria, devido a suas propriedades físicas únicas para possíveis aplicações em optoeletrônica, spintrônica e computação quântica (Ranjan *et al.*, 2020).

Em particular, um grupo de materiais 2Ds que tem sido bastante estudado nos últimos anos é o dos dicalcogenetos de metais de transição (“*Transition Metal Dichalcoge-*

nides” (TMDs)), que também são materiais que possuem ligações de van der Waals entre os planos e podem ser preparados em poucas camadas atômicas (Wang *et al.*, 2012).

As especificidades físicas e eletrônicas da monocamada monoclinica bidimensional (2D) do (TMD) WTe_2 têm atraído bastante atenção da comunidade científica (Brown, 1996; Santos *et al.*, 2024; Tang *et al.*, 2017; Tour *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2017; Zulfigar *et al.*, 2019). Este nanomaterial 2D é constituído por uma camada atômica de metal de transição, como o Tungstênio (W), sanduichada por calcogênios, como o Telúrio (Te), estabelecendo ligações covalentes entre os átomos metálicos e os calcogênios. A monocamada de WTe_2 apresenta uma estrutura cristalina na fase monoclinica distorcida (1T'), distinta da maioria dos outros TMDs que se apresentam geralmente na fase hexagonal (1H). A fase 1T' é uma fase distorcida, que gera uma estrutura distorcida resultando em propriedades eletrônicas e topológicas únicas (Santos *et al.*, 2024; Yin *et al.*, 2021).

Dentre as descobertas mais notáveis sobre a monocamada de WTe_2 é que ela pode existir em um estado isolante topológico com spin quântico. Esse estado quântico é caracterizado pela presença de estados de borda protegidos topologicamente, podendo conduzir corrente elétrica sem dissipação. Tang *et al.* (2017) verificaram a existência desse estado quântico na estrutura de WTe_2 , destacando-o como um nanomaterial promissor para aplicações em spintrônica e dispositivos quânticos. Além disso, a monocamada de WTe_2 também possui propriedades térmicas importantes. Sua condutividade térmica é relativamente baixa em comparação com outros TMDs (Zulfigar *et al.*, 2019), podendo ser explorado como um dispositivo de gerenciamento térmico. Outro aspecto é que a monocamada de WTe_2 pode exibir tanto fases condutoras quanto semicondutoras, dependendo das condições estruturais (Yu *et al.*, 2017), ampliando as possibilidades de aplicações deste material em diferentes tipos de dispositivos eletrônicos, devido a essa dualidade de fases. E ainda, vale destacar que essa monocamada de WTe_2 também apresenta propriedades ópticas e eletrônicas anisotrópicas, ou seja, suas propriedades variam dependendo da direção de medição, permitindo mais aplicações em dispositivos optoeletrônicos avançados, como sensores e moduladores ópticos (Torun *et al.*, 2016).

Uma técnica que tem contribuído para o estudo de nanoestruturas 2D é a simulação computacional que permite o cálculo de propriedades físicas por meio da teoria do funcional da densidade (DFT), que tem demonstrado precisão nos resultados em comparação aos dados experimentais (Santos *et al.*, 2024; Yang *et al.*, 2018). Esta técnica permite a exploração de novas possibilidades de propriedades com diferentes estruturas de monocamadas, como TMDs contendo metais de transição como o Rutênio (Ru), tais como as propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e termodinâmicas com o intuito de desenvolver novas estruturas 2D, que apresentem novas características importantes, similares ao grafeno (Geim; Novoselov, 2007).

Neste estudo, propõe-se uma nova monocamada, TMD 1T' – $RuWTe_2$, através

da modelagem computacional, análise das propriedades físicas das células primitivas das nanoestruturas: estruturais, eletrônicas e termodinâmicas, e da teoria do funcional da densidade (DFT), considerando os funcionais GGA-PBE e HSE06, de acordo com o estudo de Santos *et al.* (2024). Assim como, comparar os resultados obtidos com a monocamada tradicional de $1T' - WTe_2$ na fase monoclinica distorcida.

1.1 Justificativa

As monocamadas de TMDs 2D são nanomateriais de grande interesse para a comunidade científica, indústria, e para a sociedade devido ao impacto e benefícios que as aplicações podem vir a trazer no futuro.

A gama de propriedades e de aplicações potenciais dos TMDs 2D são amplas. Embora tenham desempenho inferior ao do grafeno em vários aspectos, como por exemplo, mobilidade do portador e resistência mecânica, os TMDs possuem algumas propriedades fundamentais que o grafeno não possui, como um intervalo de banda ajustável e um grande acoplamento spin-órbita. Isso permitiu que os TMDs 2D se tornassem materiais de ponta na ciência dos materiais, em poucos anos, após a descoberta do grafeno.

Propriedades como ferromagnetismo, supercondutividade, estruturas de bandas eletrônicas com topologia não trivial também podem ser encontrados nesses materiais. Entretanto, mencionaremos todo um escopo de resultados, com o intuito de ratificar o quanto esse campo de estudo tem sido promissor nos últimos anos.

É importante mencionar que, até o momento, as estruturas de TMDs relatadas neste trabalho não apresentam a fase $1T'$, que é a fase estudada na estrutura do $RuWTe_2$ e representa um dos pontos centrais da nossa investigação. Materiais de TMDs com essa fase poderiam, portanto, fornecer uma rota alternativa para dispositivos eletrônicos quânticos, como a computação quântica. Previsões teóricas também destacam que $1T' - MX_2$ seria adequado para estruturas inovadoras de transistores, que podem ser comutadas por meio de uma transição de fase topológica em vez do esgotamento convencional de portadoras.

Por ser uma fase pouco estudada, estamos adentrando em um ambiente muito propício para desenvolver uma pesquisa que apresente resultados inéditos, uma vez que estamos trabalhando com os elementos químicos (Ru, W e Te), que ainda não foram explorados em detalhes como estruturas de monocamadas de TMD, ou seja, estamos avançando para um campo promissor do ponto de vista teórico, no qual buscamos caracterizar as propriedades físicas das estruturas de WTe_2 e $RuWTe_2$.

Nesse contexto, para orientar possíveis aplicações nas mais diversas áreas científicas, é necessário uma compreensão completa e detalhada das propriedades desses materiais. Assim sendo, a importância de métodos computacionais na simulação das propriedades é elevada, pela facilidade e acessibilidade destes métodos, em relação a métodos

experimentais, que embora simulem os processos físicos reais, são de implementação mais complexa e morosa do que uma simulação computacional.

A combinação de cálculos da Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) e simulações teóricas de técnicas espectroscópicas podem ser útil no processo de caracterização das propriedades em novas estruturas de materiais 2D. Esse tipo de abordagem teórica é importante para auxiliar a interpretação de resultados experimentais e pode indicar a viabilidade de utilização de técnicas experimentais particulares para o estudo de sistemas específicos.

Concomitantemente, a construção de novas estruturas compostas apenas por materiais 2D é considerada um progresso no caminho de miniaturização de dispositivos na área de materiais, nanotecnologia, e tecnologias aeroespaciais, uma vez que a diversidade das propriedades encontradas em materiais 2D permite substituir materiais 3D tradicionalmente utilizados em dispositivos eletrônicos.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Estudar as estruturas cristalinas WTe_2 e $RuWTe_2$ nas suas formas de monocamadas (fase 1T'), usando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e obter as propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e termodinâmicas.

2.2 Específicos

- Compreender conceitos básicos relativos às estruturas cristalinas na fase 1T' de WTe_2 e $RuWTe_2$;
- Realizar cálculos das propriedades estruturais (geometria otimizada), eletrônicas (estruturas de bandas, densidade estados), e termodinâmicas (entalpia, entropia, energia livre e calor específico à volume constante) das monocamadas de WTe_2 e $RuWTe_2$;
- Comparar os resultados teóricos computacionais obtidos via DFT com dados experimentais já registrados na literatura;
- Estudar as possíveis aplicações da estrutura em diversas áreas da nanociência e nanotecnologia, quanto na engenharia aeroespacial;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Materiais de Baixa Dimensão

O surgimento da micro e nanotecnologia revolucionou notavelmente os conceitos e métodos científicos na física da matéria condensada e na ciência dos materiais (Melo; Pimenta, 2004; Zhao *et al.*, 2008). Os pesquisadores, desde do advento das ideologias e técnicas científicas modernas, descobriram propriedades fascinantes de materiais de baixa dimensão (*Low Dimensional Materials* - LDM) ou nanomateriais (*nanomaterials* - NMs) para potenciais aplicações em ciência e tecnologia fundamentais (Dresselhaus *et al.*, 2007; Omkaram; Hong; Kim, 2018; Voiry *et al.*, 2018; Zhao *et al.*, 2008). A percepção é altamente tangível nas áreas de nanoeletrônica, optoeletrônica, spintrônica, armazenamento de energia e energia fotovoltaica (Edvinsson, 2018; Sanne *et al.*, 2017). As propriedades intrínsecas e aplicações extraordinárias destes LDM proporcionaram uma sinergia incomparável entre vários campos da ciência. Os rápidos avanços nas técnicas de nanofabricação e nanopadronização pós-síntese do LDM levam a superar radicalmente os problemas ecológicos emergentes e as necessidades da sociedade moderna (Bhimanapati *et al.*, 2015; Borelli; Conceição, 2023; Sanne *et al.*, 2017).

Materiais com elétrons ou buracos confinados em pelo menos uma ou mais dimensões físicas na escala de nanômetros ou materiais com tamanho médio de grão inferior a 100 nanômetros (nm) são denominados NMs ou LDM (Edvinsson, 2018). Apesar dessa definição, um nanomaterial não se limita a esse número, mas sim à mudança de suas propriedades quando comparadas à escala macroscópica, devido ao seu tamanho reduzido e aumento da área superficial (Grayfer; Kozlova; Fedorov, 2017; Zarbin, 2007).

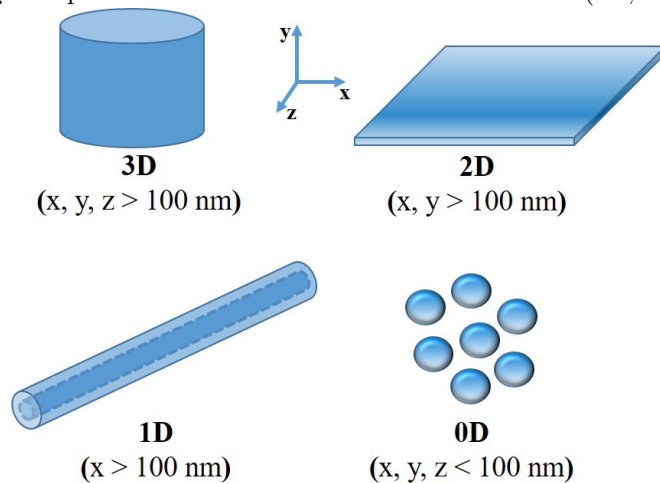
Materiais baseados em carbono contribuíram consideravelmente para o avanço da pesquisa em materiais de baixa dimensionalidade. Dimensionalidade é um dos parâmetros mais fundamentais de um material. Ela define não somente a estrutura atômica do material, também define significativamente suas propriedades. Os materiais podem ser classificados de acordo com suas dimensões (Kovalchuk; Satarok, 2012; Mas-ballesté *et al.*, 2011; Zarbin, 2007).

Os materiais a granel, também conhecidos como materiais tridimensionais (3D – *bulk*), são aqueles que possuem mais que 100 nm de tamanho em todas as direções (x, y, z > 100 nm), ou seja, apresentam todas as suas dimensões macroscópicas, visíveis a

olho nu. Já os LDM possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica e as outras na escala micro ou macroscópica. Um dos aspectos positivos dessa dimensão nanométrica, é que esses materiais apresentam propriedades originadas do confinamento quântico, o que proporciona aos pesquisadores a possibilidade de estudar as propriedades do material em nível atômico, como óticas, condutoras, efeitos de fluorescência, entre outros (Kosyachenko, 2015; Roduner, 2006).

Os LDM podem ser divididos em três categorias: materiais bidimensionais (2D), unidimensionais (1D) e zero-dimensionais (0D), sendo que os materiais 2D possuem mais de 100 nm em duas direções ($x, y > 100$ nm) e contêm uma de suas dimensões na escala nanométrica, os materiais 1D possuem mais de 100 nm em uma única direção ($x > 100$ nm) e por fim os materiais 0D apresentam menos que 100 nm em todas as direções ($x, y, z < 100$ nm) ou seja, possuem as três dimensões na escala nanométrica (Cai *et al.*, 2018; Feng *et al.*, 2016; Jacobi, 2014; Santos *et al.*, 2020). A Figura 1 ilustra a ideia das dimensões espaciais.

Figura 1: Representação esquemática de acordo com a dimensionalidade (3D, 2D, 1D e 0D) do material.

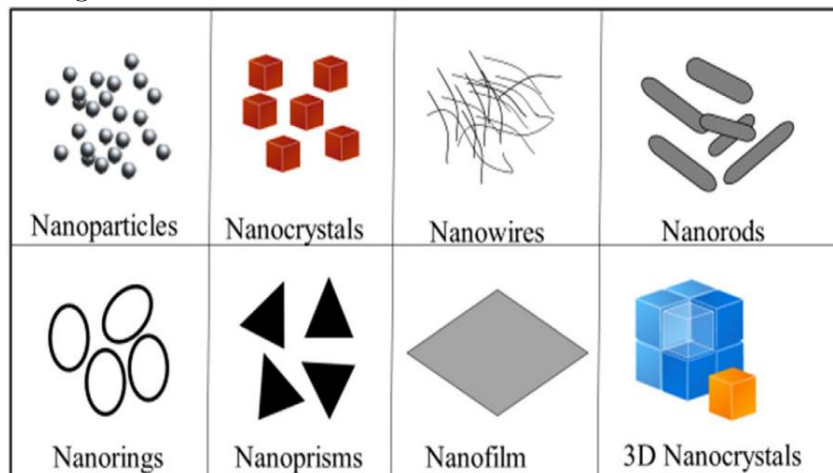


Fonte: Fecine, 2020.

Com base na forma, os LDMs pode ser classificado em nanopartículas, nanoesferas, nanopontos ou pontos quânticos, nanofios, nanobastões, nanoprismas, nanoanéis e nanofolhas ou filmes finos. Os materiais bidimensionais (2D) são formados pelo confinamento de elétrons e/ou buracos em uma direção ou nanomateriais reduzidos em uma dimensão (ao longo do eixo z) e expandidos em duas dimensões (nas direções x e y), como materiais finos, filmes ou nanofolhas. Materiais unidimensionais (1D) são aqueles nanomateriais onde os portadores de carga estão confinados em duas dimensões e são capazes de se mover livremente em uma dimensão ou nanomateriais cultivados ao longo de uma dimensão com diâmetro em tamanho de nanoescala, como nanofios, nanobastões e nanotubos. Em materiais de dimensão zero (0D), os portadores de carga estão confinados ao longo de todas as três dimensões ou nanomateriais com todas as três dimensões

restritas ao tamanho em nanoescala e aparecem como um ponto. Exemplos comuns de 0D incluem pontos quânticos, nanopartículas e nanoesferas. Além disso, os nanomateriais 3D também podem ser obtidos aumentando todas as três dimensões com tamanho em nanoescala ou ordenando LDM como blocos de construção para projetar nanoestruturas 3D. Nanocristais, feixes de nanobastões ou nanofios e multi-nanocamadas são exemplos comuns de nanomateriais 3D (Edvinsson, 2018; Kebede; Imae, 2019; Kosyachenko, 2015). A Figura 2 apresenta esquematicamente essas diferentes formas.

Figura 2: Materiais de baixa dimensão com diferentes formatos.



Fonte: Kebede e Imae (2019).

Em comparação com os nanomateriais 0D e 1D, o interesse em materiais 2D tem aumentado significativamente devido à sua grande área superficial, fácil fabricação experimental ou esfoliação, menor custo computacional, para uma variedade de potenciais aplicações em optoeletrônica e fotovoltaica (Mas-ballesté *et al.*, 2011).

3.1.1 Materiais Bidimensionais

Uma classe de materiais que tem ganhado destaque em pesquisas nos últimos anos é a dos materiais bidimensionais (2D), também chamados de materiais lamelares, que são materiais que possuem uma estrutura cristalina característica, ligada à organização dos átomos com interações fracas de van der Waals entre elas permitindo assim, a obtenção de monocamadas ou poucas camadas atômicas.

O estudo teórico e experimental de materiais 2D cresceu substancialmente (Edvinsson, 2018). As implicações na ciência de materiais da classe 2D vêm sendo amplamente analisadas em diversas pesquisas (Avouris; Xia, 2012; Hua-Quang *et al.*, 2013; Lancellotti *et al.*, 2012).

Os materiais bidimensionais se caracterizam por serem formados por apenas uma camada de átomos, esses materiais têm atraído grande atenção por causa de dois motivos

principais: (1) Materiais 2D possuem características peculiares que fazem destes uma plataforma interessante para o estudo de novos conceitos e fenômenos quânticos fundamentais como, por exemplo, a emergência de novas fases topológicas da matéria; (2) Materiais 2D possuem estruturas e propriedades notáveis, como por exemplo, eletrônicas, fotônicas, magnéticas e/ou catalíticas únicas que diferem de suas formas *bulk*, que são promissoras para muitas aplicações em nanotecnologia (Banerjee *et al.*, 2016; Bansil; Chang *et al.*, 2017; Colloquium; Liu, 2016; Pribiag, 2017; Xu *et al.*, 2017).

Uma questão importante no campo de materiais 2D é que suas propriedades intrínsecas podem ser modificadas por meio de funcionalização, por exemplo, dopagem substitucional, o que representa uma maneira de adequar suas propriedades para se alcançar novas funcionalidades e ampliar o seu potencial para aplicações específicas. Outro aspecto importante dos materiais 2D que os torna altamente exigentes é a construção de novas possibilidades formadas pelo empilhamento de camadas através de interações de van der Waals. Existe hoje uma grande variedade de materiais que tornam possíveis dispositivos eletrônicos inteiramente baseados em materiais 2D (Miró; Audiffred; Thomas, 2014).

A possibilidade de existência de cristais bidimensionais em estado livre foi questionada na década de 40 por Peierls e Landau que argumentaram que cristais bidimensionais (2D) eram termodinamicamente instáveis e, portanto, do ponto de vista teórico, não poderiam existir (Chen; Hu; Wang, 2017). Nesse sentido, uma série de obras de Landau e Mermin demonstraram a impossibilidade teórica de ordenamento de longo alcance (cristalográfico ou magnético) em redes cristalinas de baixa dimensionalidade, em qualquer temperatura finita, devido à contribuição divergente de flutuações térmicas (Landau; Lifshitz, 1980; Mermin, 1968; Mermin; Wagner, 1966).

Essa impossibilidade teórica foi posteriormente apoiada por observações experimentais em filmes finos, que indicaram que abaixo de uma determinada espessura os filmes tornavam-se termodinamicamente instáveis, a menos que constituíssem uma parte intrínseca de um sistema tridimensional (uma superfície sólida, por exemplo). Por esta razão, cristais bidimensionais foram durante muito tempo conhecidos apenas como uma parte integrante de estruturas tridimensionais maiores, quando cultivados epitaxialmente em materiais com rede cristalina correspondente (Geim; Novoselov, 2007).

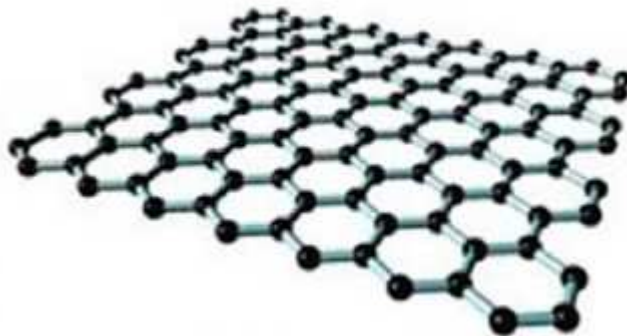
Os desenvolvimentos tecnológicos na fabricação de estruturas laminares fizeram com que os materiais 2D se tornassem realidade (Novoselov *et al.*, 2004). Em 2004, estabeleceu-se um marco, com Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, com a comprovação experimental de que era possível obter uma única camada de átomos de carbono (grafeno), estável, que foi isolada e caracterizada (Fernandes *et al.*, 2014; Geim; Novoselov, 2010). Um material puramente bidimensional, com um átomo de espessura, a monocamada mais conhecida fora do meio científico.

O grafeno foi identificado devido ao efeito ótico que ele criou no topo de um

substrato de SiO_2 , que permitiu sua observação por meio de ferramentas óticas (Novoselov *et al.*, 2004). A razão pela demora para a extração da camada de grafeno, se deve a dois fatores: (i) não se esperava que o grafeno existisse em um estado livre; (ii) a dificuldade experimental por não possuir uma ferramenta capaz de procurar filmes finos de uma camada (Geim; MacDonald, 2007).

Foi concebido teoricamente em 1954 e obtido pela primeira vez, em 2004, por exfoliação mecânica, com sua estrutura de átomos de carbono organizados em uma rede tipo “favos de mel”. É conhecido por esse nome pela semelhança com os hexágonos de uma colmeia (*honeycomb*), com ligações químicas definidas por uma hibridização do tipo sp^2 no plano e com um elétron por átomo no orbital perpendicular ao plano (Ares *et al.*, 2018; Feng *et al.*, 2016; Fernandes *et al.*, 2014; Geim; Novoselov, 2010; Tang; Zhou, 2013; Zhang *et al.*, 2017). Uma folha de grafeno é um material bidimensional constituída por átomos de carbono como é mostrado na Figura 3.

Figura 3: Estrutura do grafeno monocamada.



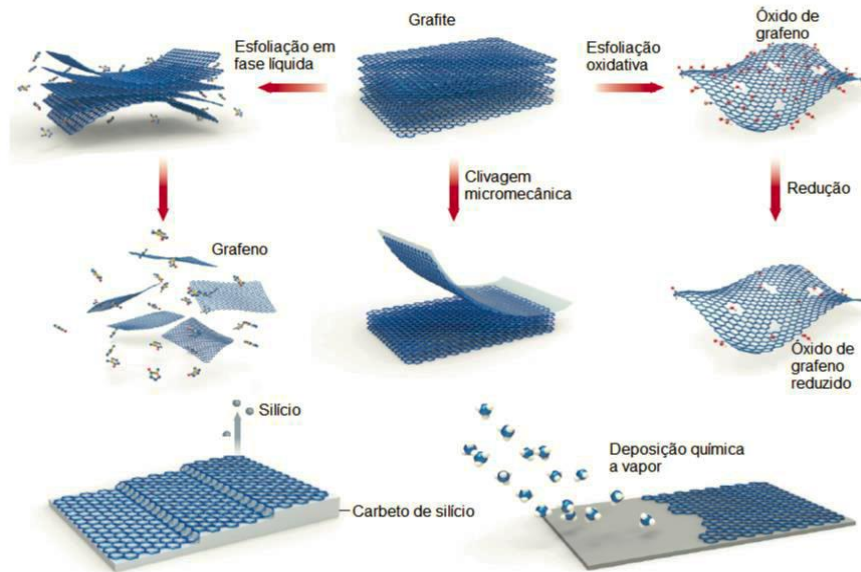
Fonte: Adaptado de Iqbal *et al.* (2020).

Em 2010, os pesquisadores foram agraciados com o prêmio Nobel pela obtenção e caracterização do grafeno por meio de um método mecânico com a utilização de uma fita adesiva (Geim; Novoselov, 2010; Miró; Audiffred; Heine, 2014). O grupo de Geim e Novoselov extraíram uma monocamada de átomos de carbono do grafite usando a técnica de clivagem micromecânica (Novoselov *et al.*, 2005). Esta técnica consiste na clivagem da camada superior de um cristal de grafite, que em seguida é transferida para a superfície de outro substrato (por exemplo, SiO_2). O sucesso da técnica se deve as camadas de carbono do grafite serem ligadas fracamente por forças de van der Waals. Assim, foram capazes de produzir grafeno com excelentes qualidades (Geim; Novoselov, 2007; Katsnelson, 2007).

O método da esfoliação mecânica foi o primeiro método de síntese do grafeno (Geim; Novoselov, 2004). Outros métodos de síntese desse material podem ser empregados sem comprometer suas propriedades, como eletrodeposição (Fan *et al.*, 2022), deposição química a vapor (*Chemical Vapour Deposition* – CVD) (Ji *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2010;

Miao *et al.*, 2011) ou, ainda, esfoliação mecânica ou química (Barboza *et al.*, 2008; Cao; Sun; Fillettter, 2014; Saleem; Haneef; Abbasi, 2018). Nestes métodos, a grafite é inserida em um solvente, que após ser submetida a ultrassom para separação das camadas de grafeno, é centrifugado a fim de se obter áreas extensas de grafeno. Esses métodos podem ser vistos na Figura 4.

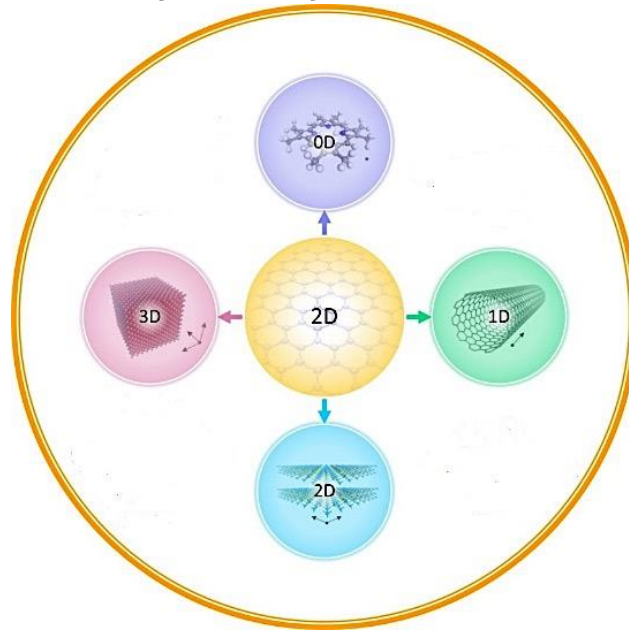
Figura 4: Visualização esquemática das principais rotas de produção.



Fonte: Adaptado de Wang, Narita e Mullen (2017).

O grafeno é reconhecido como a matéria-prima de vários alótropos de carbono, como fulerenos, nanotubos de carbono e grafite. O grafeno é considerado o ponto de partida para se definir essas estruturas. Fulerenos são moléculas nas quais os átomos de carbono são arranjados esfericamente e do ponto de vista físico, possuem dimensão zero (0D). Eles podem ser construídos teoricamente através da introdução de pentágonos em uma folha de grafeno, o que é visto como um defeito e causa uma curvatura positiva (Andreoni, 2000). Os nanotubos de carbono são construídos abstratamente através do enrolamento da folha de grafeno ao longo de uma dada direção, contendo apenas hexágonos, podendo ser tratados como objetos unidimensionais (1D) (Abergel; Russell; Fal'ko, 2007; Blake *et al.*, 2007). O grafite consiste de folhas de grafeno empilhadas (estrutura 3D), acopladas por forças de van der Waals. A Figura 5 mostra esses materiais com mais detalhes.

Figura 5: Ilustração da formação de nanoestruturas de Grafeno.



Fonte: Bag e Lee (2019).

O grafeno tem sido objeto de muitas investigações experimentais e teóricas, devido às suas propriedades intrínsecas, como a alta mobilidade de cargas, alta resistência mecânica, alta qualidade cristalina, alta condutividade térmica, excelentes propriedades elétricas e ópticas, uma grande área superficial, e suas amplas aplicações tecnológicas, que vão desde da nanoquímica à nanoengenharia. As propriedades eletrônicas, a estabilidade térmica, grande área superficial e efeito Hall quântico, são fundamentais para o sucesso deste material, o grafeno se tornou um marco na pesquisa de materiais (Bolotin *et al.*, 2008; Iqbal *et al.*, 2017; Marion; Hasan, 2016; Savage, 2012; Schedin *et al.*, 2007; Yoo *et al.*, 2008; Wang; Feng; Li, 2014).

As propriedades intrínsecas do grafeno chamaram a atenção para o quanto um material isolado em duas dimensões poderia ser diferente (e talvez superior) ao seu análogo 3D. A partir daí, obter e controlar as propriedades eletrônicas de materiais 2D firmou-se como uma linha de pesquisa com amplo potencial para o estudo de propriedades físicas fundamentais, assim como para as aplicações em nanodispositivos. De fato, nanomateriais 2D representam um rico campo para investigação e modulação de estados eletrônicos, como podem ser utilizados para fabricação de dispositivos ópticos e/ou eletrônicos ultrarrápidos (Ares *et al.*, 2018; Geim; Novoselov, 2010; Miró; Audiffred; Heine, 2014; Santos *et al.*, 2020).

Para estudos teóricos, os cálculos por primeiros princípios, utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT), são uma poderosa ferramenta para entender a respeito da estrutura eletrônica desses nanomateriais. Essa metodologia permite prever e calcular propriedades intrínsecas, através de simulações computacionais, além de auxiliar no entendimento dos resultados experimentais, bem como explorar novas estruturas 2D se-

melhantes ao grafeno, capazes de oferecer oportunidades de novos desenvolvimentos em ciência dos nanomateriais (Barboza, 2008; Xu *et al.*, 2018).

Embora, como mencionado anteriormente, o grafeno satisfaça muitos dos requisitos necessários para aplicações tecnológicas, algumas de suas características geram grandes obstáculos para sua viabilidade comercial. No entanto, o obstáculo predominante que impede a adoção das tecnologias mencionadas até agora, é a falta de consistência na produção desse material com a qualidade exigida para diversas aplicações, em volumes significativos para uma ampla adoção no mercado, bem como o alto custo dos métodos de processamento para sua fabricação. As amostras de grafeno de melhor qualidade ainda são obtidas por esfoliação mecânica, embora este processo seja limitado a flocos menores que 1 mm de comprimento com reprodutividade inviável em larga escala (Allen, 2010; Yi; Shen, 2015).

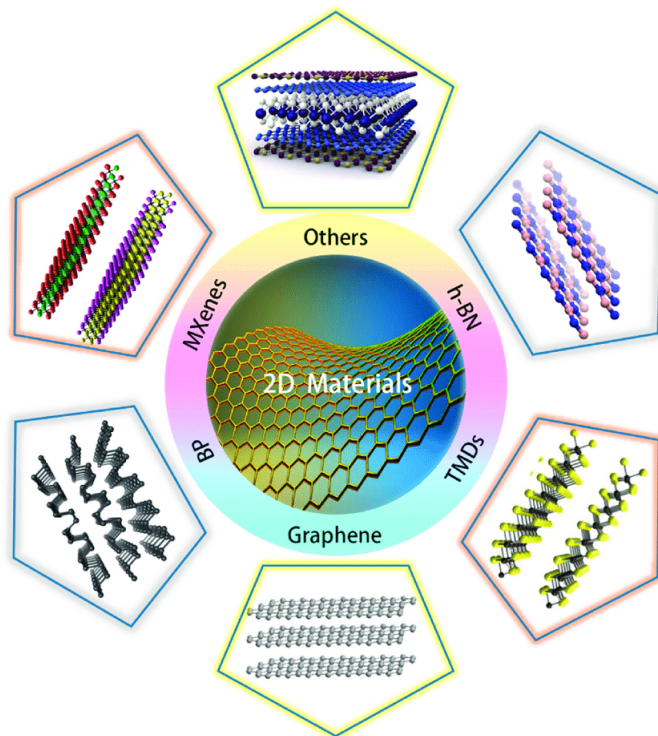
Existem ainda outros obstáculos a serem superados para que seja possível a aplicação generalizada do grafeno em novos dispositivos. A área de semicondutores foi uma das quais se esperavam grandes progressos baseados no grafeno, o que se mostrou desafiador, visto que embora o grafeno se mostre muito promissor, sendo inclusive demonstrada a possibilidade de sua utilização para a confecção de circuitos integrados de alto desempenho, nem todas as suas propriedades são favoráveis neste tipo de aplicação, especificamente a não existência de um gap de energia entre suas bandas de condução e de valência, restringe sua aplicação na fabricação de dispositivos optoeletrônicos (células solares, diodo emissores de luz, entre outros). Outra limitação de sua aplicação em eletrônica é a difícil integração na atual tecnologia baseada em silício (*Si*), que limita drasticamente suas aplicações na área de semicondutores. Isso gera uma busca por novos materiais que apresentem alguma semelhança com o grafeno, mas que sejam semicondutores (Gusakova, 2017; Li *et al.*, 2014; Lin *et al.*, 2011; Novoselov *et al.*, 2012).

Konstantin Novoselov ganhador do Prêmio Nobel (2010) pela descoberta do grafeno, reconheceu ser necessário olhar além deste material 2D (Novoselov, 2019). Assim, iniciaram-se pesquisas paralelas à do grafeno em busca de um material capaz de fornecer propriedades similares às do grafeno. Portanto, muitos novos materiais foram adicionados à biblioteca de materiais 2D, categorizados com base em suas estruturas e ganharam destaque nos últimos anos (Khan *et al.*, 2020).

Existem outros materiais 2D conhecidos, além do grafeno, tais como nitreto de boro hexagonal (h-BN) (Peng; Ji; De, 2012; Zhang *et al.*, 2017), fosforeno (Du *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2014), “Xenes” (siliceno, germaneno, estaneno, antimoneno) (Molle *et al.*, 2017), siliceno (silício 2D) (Lalmi *et al.*, 2010; Oughddou *et al.*, 2015), “MXenes” - Carbonetos, carbonitreto e nitretos de metais de transição bidimensionais (Anasori; Lukatskaya; Gotsi, 2017), borofeno (Boro 2D) (Mannix *et al.*, 2018; Peng *et al.*, 2016), Dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) (Dong; Kuljnishvili, 2017; Hu *et al.*, 2018; Kolobov; Tomina, 2016; Manzeli *et al.*, 2017), penta-BN (Dantas *et al.*, 2021) entre outros. O interesse

nestes materiais designados bidimensionais cresceu muito com a descoberta do grafeno, exemplos desses materiais podem ser vistos na Figura 6.

Figura 6: Alguns materiais 2D que foram previstos teoricamente e estudados após a pesquisa sobre o grafeno.



Fonte: Dong *et al.* (2018).

Quase todos os átomos na superfície desses materiais bidimensionais são expostos após a sua produção. A elevada razão superfície/volume desses materiais 2D intensifica, significativamente, suas reatividades físico-químicas e influencia nos efeitos de confinamento quântico (Khan *et al.*, 2020). Consequentemente, essas estruturas 2D ultrafinas podem ter propriedades extraordinárias como, eletrônicas, fotônicas, magnéticas e/ou catalíticas únicas que diferem de suas formas *bulk*, dotando-as de vantagens notáveis nas suas aplicações (Khan *et al.*, 2019; Nourbakhsh *et al.*, 2019; Wu; Song, 2018).

Todos esses materiais 2D têm atraído grande atenção por causa de suas estruturas e propriedades notáveis que são promissoras para muitas aplicações na área de nanotecnologia, por exemplo, em dispositivos de sensor de gás (Liu *et al.*, 2017; Tang; Du; Kou, 2018; Yang; Jiang; Wei, 2017), dispositivos no campo da spintrônica (Hang, 2016; Garcia; Vila, 2018) e optoeletrônica (Zhou *et al.*, 2018; Cheng *et al.*, 2018), e em dispositivos fotovoltaicos (Das *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2018). Além disso, um conjunto de materiais 2D ainda não sintetizados experimentalmente, mas possíveis de serem obtidos por meio da esfoliação de compostos 3D conhecidos, foram apresentados por Mount *et al.* (2018).

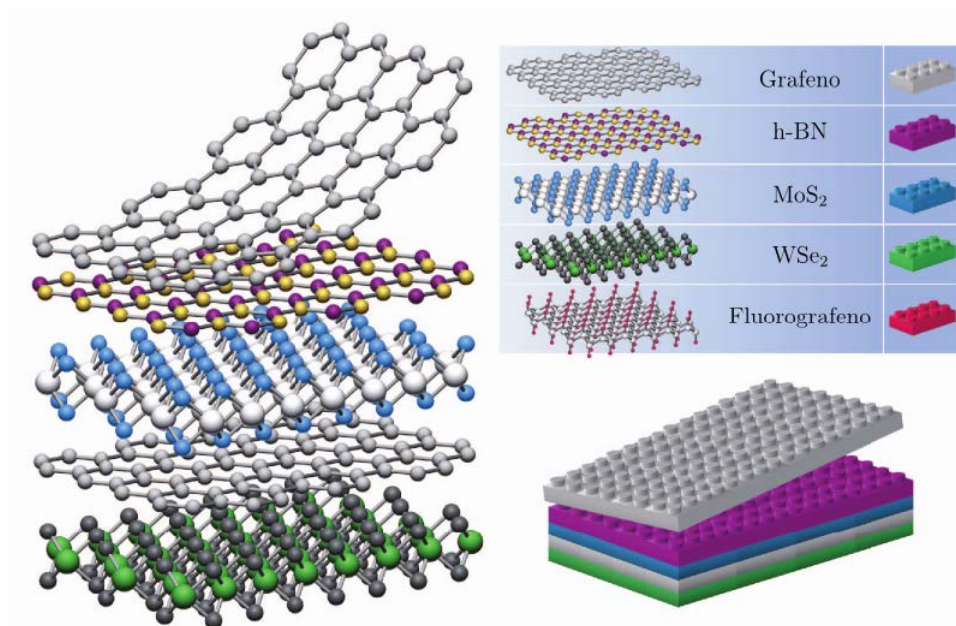
As potenciais aplicações desses materiais 2D têm o seu lugar na indústria aeroespacial, onde a grande resistência mecânica e peso diminuto são requisitos imperativos para

um material ser utilizado como elemento estrutural em sistemas aeroespaciais. Em termos energéticos, melhora tecnologias como células de combustível, células fotovoltaicas e armazenamento de energia em supercondensadores. Essas aplicações podem ser relevantes na aviação e exploração espacial, onde painéis solares em satélites podem ser mais eficientes e flexíveis, e a energia produzida pode ser armazenada aproveitando as propriedades óticas e semicondutoras desses materiais 2D. A grande condutibilidade térmica e elétrica desses materiais podem vir a proporcionar sistemas de degelo em voo, como também para mecanismos de proteção contra tempestades elétricas. As propriedades eletrônicas de materiais 2D podem ser utilizadas para melhorar sistemas de comunicação com a tecnologia de transistores, se forem ultrapassados os obstáculos na produção de nanomembranas de grande qualidade e na ausência de hiato energético entre bandas, que impede a utilização deste em eletrônica digital. Com o aumento do processamento de informação, todos os sistemas de navegação, de controle e *feedback*, bem como de telemetria, essenciais na indústria aeroespacial, serão beneficiários destes avanços na compreensão deste material (Gohardani *et al.*, 2014).

A aplicação mais promissora desses materiais é em dispositivos ópticos e eletrônicos (Bernardi; Palummo; Grossman, 2013; Huo; Yang; Li, 2017; Shim *et al.*, 2017). Devido às suas propriedades eletrônicas intrínsecas, pode-se fabricar uma nova geração de supercondutores, materiais metálicos, semicondutores, isolantes, entre outros, através dos materiais 2D.

Estes materiais, assim como o grafeno, se empilhados podem formar cristais, onde cada plano deve interagir com o outro através da interação de longo alcance de van der Waals (Geim; Grigorieva, 2013). O resultado é um material artificial montado em uma sequência escolhida (como na construção com Lego) com blocos definidos com precisão de um plano atômico (Dean *et al.*, 2010). A Figura 7 ilustra essa construção.

Figura 7: Ilustração da construção de uma heteroestrutura. Se considerarmos que os cristais 2D são análogos aos blocos Lego (painel direito), a construção de uma grande variedade de estruturas em camadas torna-se possível.



Fonte: Figura adaptada de Geim e Grigorieva (2013).

Estes empilhamentos são denominados heteroestruturas e permitem combinar materiais como grafeno e TMDs, ou quaisquer outros materiais bidimensionais, a fim de obter benefícios de ambos os materiais e aumentar a sua eficácia e aplicabilidade.

Os materiais 2D podem favorecer não só uma melhoria das tecnologias existentes, como eletrônicos e optoeletrônicos, mas também podem permitir o surgimento de novas tecnologias, atualmente impedidas por limitações intrínsecas dos sistemas atualmente utilizados. Neste cenário, materiais bidimensionais são candidatos promissores a substituir os materiais 3D em dispositivos nano e microeletrônicos, promovendo um significativo avanço na tecnologia. É, portanto, de grande interesse pesquisar os semicondutores 2D, não apenas com um *bandgap* apropriado, mas também com extraordinárias propriedades elétricas, mecânicas e ópticas.

Dentro desta classe de materiais bidimensionais de interesse crescente, os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) tem se mostrado promissores, com propriedades flexíveis e viáveis para muitas aplicações, desde a confecção de transistores, fotodetectores, dispositivos fotovoltaicos, entre outros (Li; Zhu, 2015; Zhu *et al.*, 2019). Neste contexto, os dicalcogenetos de metais de transição surgem como fortes candidatos a uma alternativa, junto ao grafeno que satisfazem os requisitos de dimensionalidade e para aplicações no campo de nanodispositivos semicondutores (Jariwala *et al.*, 2014; Song *et al.*, 2013).

3.1.2 Dicalcogenetos de Metais de Transição

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), são materiais que podem ser obtidos na forma de poucas camadas, o que implica serem materiais que podem ser considerados bidimensionais, podendo ser extremamente finos e vários destes materiais tem apresentado propriedades com grande aplicabilidade tecnológica, uma vez que além de poderem ser sintetizados na forma 2D, geralmente se apresentam como metais ou semicondutores (Wang *et al.*, 2012).

Estudos sobre a produção de uma ou poucas camadas de TMDs já existiam na segunda metade do século XX, porém eram esparsos. Em 1966, foi relatada a fabricação de cristais de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) com poucas camadas (Frindt, 1966). Em 1986, ocorreu uma das primeiras publicações sobre a produção de suspensão de monocamadas do mesmo material, mediante esfoliação em fase líquida (intercalação com lítio) (Joensen; Frindt; Morrison, 1986). Apesar desses resultados, somente após a esfoliação do grafeno, em 2004, e da descoberta de inovadoras propriedades mecânicas, eletrônicas, ópticas, deste material 2D, a comunidade científica passou a olhar com maior interesse para a física subjacente aos TMDs de baixa dimensionalidade (Choi *et al.*, 2017; Novoselov *et al.*, 2004).

Esses materiais tem atraído grande interesse comercial e científico, criando oportunidades sem precedentes em uma ampla gama de setores, desde aeroespacial até eletrônicas versáteis e implantáveis (Nazif *et al.*, 2021), devido as suas propriedades ópticas (Molas *et al.*, 2017; Rivera *et al.*, 2018), mecânicas (Cai *et al.*, 2019; Shi *et al.*, 2018), eletrônicas (Jiao *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2012), optoeletrônica e termoelétrica (Zhang *et al.*, 2018), as quais os candidatam para um grande número de aplicações, incluindo catálise (como em redução de CO_2) (Francis *et al.*, 2018; Xu *et al.*, 2018) e reação de evolução de hidrogênio (Voiry *et al.*, 2013; Yin *et al.*, 2016), até seu uso em dispositivos fotovoltaicos baseados em espessura atômica (Mak; Sham, 2016; Manzeli *et al.*, 2017).

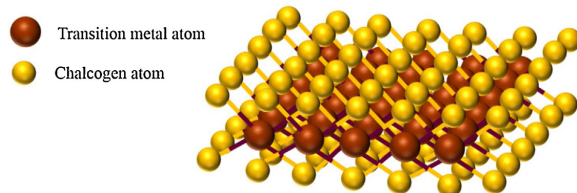
Os TMDs em monocamadas constituem uma classe de materiais representados pela fórmula MX_2 , na qual M representa um átomo dos metais de transição, dos grupos IV (Ti, Zr, Hf), V (V, Nb, Ta), VI (Mo, W), VII (Tc, Re) e X (Pd, Pt), e X representa um átomo do grupo XVI dos calcogênios (S, Se, Te), o oxigênio e o polônio, são da família do calcogênios, mas geralmente não são objeto de estudo quando o assunto é TMDs (Bouroushian, 2010; Chhowalla *et al.*, 2013; Jariwala *et al.*, 2014; Kolobov; Tominaga, 2016; Manzeli *et al.*, 2017; Zhu *et al.*, 2019).

A Figura 8 mostra em destaque na tabela periódica os metais de transição e os calcogênios que formam TMDs que são (ou já foram) amplamente estudados com o objetivo de descobrir propriedades que possam ser interessantes do ponto de vista de aplicabilidade em novos dispositivos, por exemplo.

Figura 8: Tabela periódica com destaque para os metais de transição (em marrom) e calcogênios (em amarelo) cujas combinações formam TMDs com estrutura lamelar.

Transition Metal Dichalcogenides (TMDC) - MX₂
M = Transition metal
X = Chalcogen

1																	18
H	2																He
Li	Be																
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		13	14	15	16	17
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		Al	Si	P	S	Cl
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		Ga	Ge	As	Se	Br
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		In	Sn	Sb	Te	I
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn		Tl	Pb	Bi	Po	At
													Uut	Fl	Uup	Lv	Uus
																	Uuo



Fonte: Kumar *et al.* (2020).

Grande parte do interesse por estes materiais se origina nas grandes possibilidades de variantes de cada tipo de material, a família dos TMDs inclui cerca de 60 membros diferentes, que apesar das suas estruturas semelhantes, cobrem um espectro muito amplo de propriedades e fases, dependendo da combinação do calcogênio e do metal, sendo possível obter mais de 50 possíveis estruturas estáveis, cada uma com propriedades únicas e uma imensa gama de aplicações possíveis (Ataca; Sahin; Ciraci, 2012; Kolobov; Tominaga, 2012).

Existem elementos específicos em meio a esses grupos que, no entanto, constituem os TMDs com estrutura lamelar apenas na presença de um determinado calcogênio. Por exemplo, o NiS_2 tem uma estrutura de pirita, mas o $NiTe_2$ é um composto em camadas. O número de materiais TMDs é considerável, visto que são muitas as possibilidades de combinação entre os metais de transição e os calcogênios. No entanto, nem todos podem ser obtidos na forma 2D, de modo que parte dos TMDs só podem ser obtidos na sua forma tridimensional, mas é possível analisar isto computacionalmente para prever propriedades de monocamadas destes materiais (Chhowalla *et al.*, 2013; Kolobov; Tominaga, 2016).

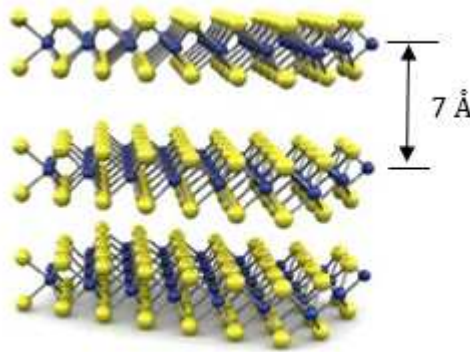
Em sua forma estrutural tridimensional esses materiais já eram conhecidos e caracterizados experimentalmente muito antes do grafeno ser obtido. Na década de 70, as propriedades de 60 TMDs na forma 3D já eram conhecidas, entre os quais 40 consistiam em materiais em camadas (Clayman; Frindt, 1971; Wilson; Yoffe, 1969).

Os cristais 3D de TMD não são novidade, as amostras mais antigas de MoS_2 possuem 2,9 bilhões de anos. As propriedades mecânicas de tais materiais já eram exploradas há algum tempo, principalmente mediante sua utilização como lubrificantes sólidos (Golden *et al.*, 2013; Kolobov; Tominaga, 2016). A partir da década de 2010, os cristais *bulk* (3D) de TMD passaram a ser adotados em dispositivos voltados para a exploração das propriedades óticas e de transporte: células fotovoltaicas, baterias, nanocatalizadores

etc (Chhowalla *et al.*, 2013; Pan, 2014).

Em sua forma *bulk*, os TMDs possuem estrutura laminar semelhante a da grafite. A diferença para a grafite, é que as “monocamadas” que compõem os TMDs 3D são, na verdade, tricamadas, isto é, uma monocamada de TMDs contém três planos atômicos, formada por $X - M - X$, onde a camada de átomos do metal de transição (M) fica sanduichada entre duas camadas de átomos de calcogênio (X), com empacotamento hexagonal. Na formação, cada átomo de metal (M) fica equidistante de seis átomos (X) e cada átomo (X) está equidistante de três átomos (M), totalizando aproximadamente a espessura de $0,621\text{\AA}$ por monocamada (Ding *et al.*, 2011; Manzeli, 2017; Molina-sanchez *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2012). O comprimento das ligações (M-M) geralmente varia entre $3\text{\AA}$ e $4\text{\AA}$ dependendo principalmente do tamanho atômico do elemento metálico e dos íons dos calcogênios, enquanto a espessura da camada é tipicamente cerca de $6-7\text{\AA}$, como na Figura 9 (Chhowalla *et al.*, 2013; Choi *et al.*, 2017; Dong; Kuljanishvili, 2017).

Figura 9: Estrutura cristalina MX_2 de um TMD na forma de bulk.



Fonte: Figura adaptada de Late *et al.* (2015).

Nas monocamadas dos TMDs, os átomos se organizam em uma estrutura MX_2 e são interligados mais fortemente através de ligações químicas covalentes, especificamente do tipo metal-calcogênio. Por outro lado, as camadas individuais estão unidas, ou empilhadas, por forças de interação do tipo van der Waals, que são relativamente mais fracas, permitindo a esfoliação desses materiais em monocamadas ou em um pequeno número de camadas. Essa propriedade possibilita a obtenção dos TMDs na forma bidimensional, com uma espessura da ordem de poucos átomos, o que tem despertado um grande interesse no estudo desses materiais (Coleman *et al.*, 2011; Gibney, 2015; Kuc; Heine, 2015; Yun; Lee, 2015).

A estrutura em monocamadas desses materiais apresenta propriedades eletrônicas eficientes e uma condutividade muito maior dentro das camadas do que entre as camadas, geralmente com três ou quatro ordens de magnitude de diferença (Fivaz; Mooser, 1967; Novoselov *et al.*, 2012). Acredita-se que as monocamadas de TMDs sejam os principais

sucessores do grafeno, pois possuem propriedades como transparência, flexibilidade e espessura comparável à do grafeno (Zhang, 2015). Além disso, compartilham características importantes, como a comparabilidade de *bandgap* e a relação *on/off* da mobilidade dos portadores de carga, presente no silício.

Sabe-se que as monocamadas cobrem uma gama de propriedades elétricas, químicas, ópticas, mecânicas e que talvez a descoberta mais surpreendente, é que esses cristais podem ser combinados livremente para criar materiais inteiramente novos (Geim; Grigorieva, 2013). Nesse contexto, o interesse atual por monocamadas de TMDs é porque elas possuem uma série de propriedades promissoras que não são observadas para o material *bulk* (Han *et al.*, 2015).

3.2 Engenharia para Eletrônica Inovadora

3.2.1 Orbital eletrônico - d

Apesar destes materiais formarem uma família estruturalmente e quimicamente bem definida, eletronicamente eles podem apresentar propriedades distintas de acordo com o metal de transição que os compõem, então compreender a estrutura, o comportamento eletrônico, destes dicalcogenetos metálicos é, portanto, de grande importância, não somente do ponto de vista teórico, mas também para futuras aplicações, uma vez que suas propriedades podem ser ajustadas para atender às demandas tecnológicas.

Os metais de transição são elementos da tabela periódica localizados nos grupos de 3 a 12. Conforme a definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), esses metais são definidos como elementos cujo átomo possui um subnível d incompleto ou que possam vir a formar cátions com um subnível d incompleto (McNaught; Wilkinson, 1997). Sabe-se que metais possuem propriedades como: alto ponto de fusão ($1455^{\circ}\text{C} - 3422^{\circ}\text{C}$), formam ligas entre si, possuem estados de oxidação variados, atividade catalítica e alta condutividade elétrica (da ordem de centenas de Ωm^{-1}), dado que os elétrons no orbital d são fracamente ligados ao núcleo (Helmenstine, 2019).

Os calcogênios, por sua vez, são elementos da tabela periódica pertencentes ao grupo 16. Em geral são elementos ametais, ou seja, com a tendência de ganhar elétrons e formar ânions, favorecendo a formação de compostos moleculares (ligações covalentes) e iônicos (ligação iônica). A posição desse grupo na tabela periódica nos indica algumas propriedades em comum: pequeno raio atômico ($\sim 88\text{pm} - 123\text{pm}$), elevada energia de ionização ($\sim 9,01\text{ eV} - 10,36\text{ eV}$) e eletronegatividade ($\sim 2,1 - 2,5$), subníveis *s* e *p* completos (2 e 6 elétrons, respectivamente) e 6 elétrons de valência (Lopes, 2024; Miessler; Fischer; Tarr, 2014).

Os materiais TMDs podem apresentar características de metais, semimetais, semicondutores, isolantes e de supercondutores, dependendo da natureza dos elementos que

forem combinados e do estado de oxidação do metal de transição (Chhowalla *et al.*, 2013; Coleman *et al.*, 2011; Kolobov; Tominaga, 2016; Li; Zhang; Wang, 2017). As diversas propriedades eletrônicas apresentadas pelos TMDs surgiram com o preenchimento (espaço vazio) da banda d para espécies do grupo IV ao grupo X. As propriedades metálicas aparecem quando os orbitais estão parcialmente ocupados, enquanto que as de semicondutores quando eles estão totalmente ocupados. O átomo de calcogênio tem menor influência que o átomo de metal. Isto é observado quando a banda d é ampliada, diminuindo o *bandgap*, e assim, aumentando o número atômico do calcogênio (Manish *et al.*, 2013; Wilson; Yoffe, 1969).

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; Grigorieva, 2013).

A maior parte da química e física dos TMDs é determinada pelos orbitais d não ligantes dos átomos de metais de transição e pelos pares de elétrons isolados dentro (no interior) dos átomos de calcogênio. Enquanto a ligação progressiva dos orbitais d determina a variedade de propriedades eletrônicas que podem ser encontradas nos TMDs, essencialmente o caráter isolante, semicondutor ou metálico dos TMDs. Os pares de elétrons solitários localizados nos orbitais hibridizados sp^3 dos átomos de calcogênio não estão envolvidos na ligação, mas terminam a superfície da camada. A ausência de ligações pendentes torna as superfícies dos TMDs muito estáveis, e é responsável pelas fracas interações de van der Waals entre as camadas dos TMDs. As monocamadas desses materiais conservam essas características e desenvolvem outras, como propriedades ópticas, mecânicas e a otimização das elétricas, devido aos efeitos do confinamento quântico (Gordon *et al.*, 2002; Kuc; Heine; Zibouche, 2011). Por todos esses aspectos, os TMDs revelaram ser importantes materiais no meio científico, abrindo as portas para estudos dos materiais 2D inorgânicos.

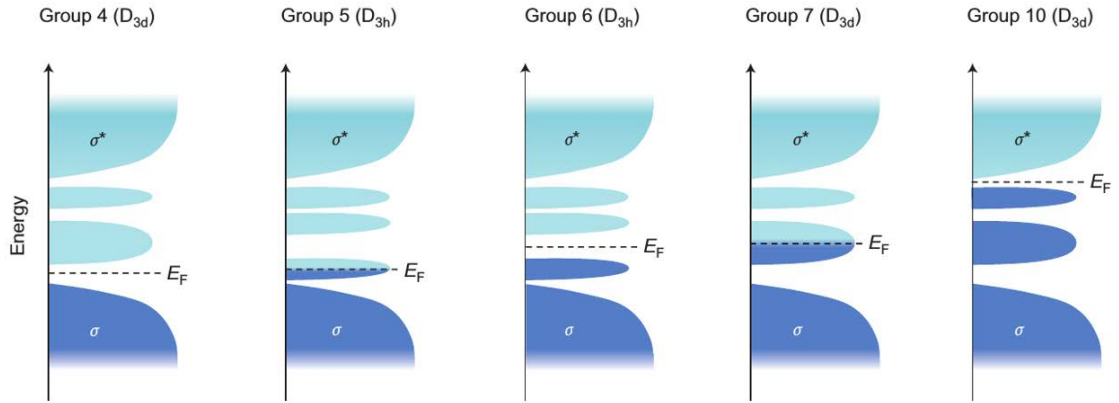
No que diz respeito à estrutura eletrônica por exemplo, entre os TMDs 2D encontramos os MoS_2 e o WS_2 e todos TMDs com Mo e W que fazem ligação como S , Se são semicondutores (Jeong *et al.*, 2016); os WTe_2 e $TiSe_2$ são semimetais (Goli *et al.*, 2012); TaS_2 , NbS_2 , $TaTe_2$, $NbSe_2$, $NbTe_2$, $NiTe_2$, NbS_2 e VSe_2 são metálicos (Chen *et al.*, 2018; Ester; Jhonson, 2017; Guller; Vildosola; Llois, 2016; Johari; Shenoy, 2011; Zhou *et al.*, 2012), e podemos ter os isolantes como o HfS_2 (Kreis *et al.*, 2003).

A estrutura eletrônica de TMDs 2D depende sensivelmente do ambiente de coordenação nos entorno dos átomos que compõem a estrutura, e por isso o politipismo apresentado por esta classe de compostos, em conjunção com os possíveis preenchimentos dos orbitais desdobrados em cada caso politépico, é responsável pela grande variedade de propriedades eletrônicas apresentadas por estes compostos (Chi; Pumera, 2018; Yoo *et al.*, 2017). Os desdobramentos dos orbitais d dos metais de transição são os responsáveis pela dependência da estabilidade relativa das fases de TMDs em relação à contagem efetiva de

elétrons d dos metais.

Uma visão ilustrativa da densidade de estados ao redor do nível de Fermi é mostrada na Figura 10 para diferentes grupos de metais de transição na tabela periódica: trivialmente, os TMDs do grupo 6 com orbitais d totalmente ocupados são semicondutores, enquanto os TMDs do grupo 5 com estados d parcialmente ocupados são metálicos.

Figura 10: Ilustração mostrando o preenchimento progressivo dos orbitais d entre os estados de ligação (σ^*) e anti-ligação (σ) nos grupos 4, 5, 6, 7, 10. D_{3h} e D_{3d} (equivalente a O_h) referem-se aos grupos pontuais associados à coordenação trigonal prismática e octaédrica. Os estados preenchidos e vazios estão em azul escuro e claro, respectivamente.



Fonte: Chhowalla *et al.* (2013).

Os números de elétrons no orbital d vai nos especificar a estrutura dos TMDs, conforme a literatura indica, cada grupo na tabela periódica indica o grupo de simetria correspondente. Dessa forma, no grupo 4, todos os elementos exibem simetria octaédrica; no grupo 5, encontram-se estruturas com simetria octaédrica e trigonal; o grupo 6 geralmente é associado à estrutura trigonal; o grupo 7 à estrutura octaédrica; e o grupo 10 à estrutura octaédrica (Kolobov; Tominaga, 2016).

3.2.2 Engenharia Bandgap para eletrônica inovadora

O interesse pelos TMDs pode ser evidenciado pelo considerável aumento no número de publicações de trabalhos que abordam propriedades destes materiais, tais como propriedades eletrônicas, ópticas, vibracionais, etc. (Choi *et al.*, 2017).

Alguns TMDs despertaram grande interesse de pesquisadores, e já foram amplamente investigados teórico e experimentalmente, tendo inúmeros trabalhos publicados explorando suas propriedades, tais como os já citados, dissulfeto de molibdênio (MoS_2) (Ahmad; Mukherjee, 2014; Kandantsev; Hawrylak, 2012), disseleneto de molibdênio ($MoSe_2$) (Zhang *et al.*, 2014), o dissulfeto de tungstênio (WS_2) e o disseleneto de tungstênio (WSe_2) (Cong *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2013).

Um dos fatores que possibilitou o grande número de estudos foi a predição de propriedades dos TMDs por meio de simulações computacionais (Xu *et al.*, 2018). A análise desses materiais é realizada de várias maneiras, incluindo a investigação de diferentes formações com calcogênios para um mesmo metal de transição ou a exploração dos diferentes resultados obtidos ao analisar o polimorfismo dos TMDs. Vale destacar que uma parte considerável desses trabalhos é teórica e realizada utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (Coutinho *et al.*, 2017; Santos, 2021).

Um dos TMDs mais estudados é o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), que pode ser encontrado na natureza em diferentes modificações polimórficas. A forma 2H, também conhecida como molibdenita, é a mais comum (Coutinho *et al.*, 2017; Wypych, 2002). O (MoS_2) é considerado um excelente lubrificante sólido, com enorme potencial de aplicação, sobretudo em ambientes espaciais, incluindo veículos, satélites, telescópios e antenas que podem operar em condições extremas, como em temperaturas que podem variar de $-200^{\circ}C$ a $250^{\circ}C$. É um dos TMDs em camadas mais estáveis que alcançou resultados notáveis em termos de dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos, e termoeletricidade (Chi *et al.*, 2014; Huan *et al.*, 2014; Lopéz-sanchez *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2012). É importante mencionar que os TMDs se destacam por serem materiais com boas aplicações em eletrônica (Yin *et al.*, 2021).

Devido ao potencial tecnológico dos semicondutores, os TMDs que exibem tais propriedades têm atraído cada vez mais a atenção de pesquisadores (Gutiérrez *et al.*, 2013; Kadantsev; Hawrylak, 2012). Exemplos de TMDs muito estudados como semicondutores são o (MoS_2) e o (WS_2) (Mathias *et al.*, 2023).

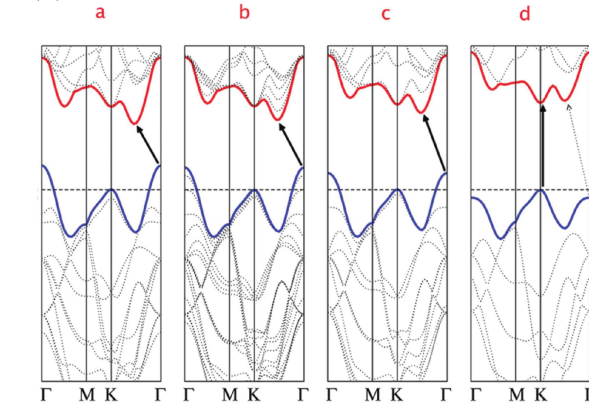
Alguns TMDs são semicondutores, cujo gap de energia varia de acordo com o número de camadas presentes na estrutura. As monocamadas de TMDs 2D podem ser empilhadas verticalmente em um substrato flexível suportando tensões e deformações, interagindo entre si sob ação de interação de van der Waals. Dependendo do número de camadas, composição dos elementos químicos, presença ou ausência de dopante, os TMDs exibem um *bandgap* variando de 0 a 2 eV, ao contrário do grafeno puro, que é um semimetal com *bandgap* nulo e, por consequência, há também uma variedade de características associadas a eles (Cheng *et al.*, 2014; Chhowalla *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2012).

O *bandgap* dos TMDs semicondutores podem ser do tipo direto ou indireto, esses dois tipos estão relacionados com a forma que o elétron se excita da banda de valência para a banda de condução. Em semicondutores, as bandas de valência (abaixo do gap) estão totalmente ocupadas por elétrons, enquanto as bandas de condução (acima do gap) estão totalmente vazias. No gap direto, temos que o vetor de onda do nível mais energético (topo) da banda de valência coincide com o gap de menor energia (fundo) da banda de condução, assim, basta que um fóton excite o elétron para a banda de condução, se for assim permitido. Já no gap indireto, não há essa coincidência de vetores de onda, sendo

assim, a excitação do elétron para a banda de condução exige que se tenha maior energia fornecida pelos fótons em relação à transição direta. A distinção entre semicondutores de gap direto e indireto é muito importante para o estudo das propriedades optoeletrônicas (Baccaro; Gutz, 2018).

Os TMDs 2D têm propriedades elétricas e ópticas especiais decorrentes do confinamento quântico e efeitos de superfície resultantes da transição do *bandgap* indireto para o *bandgap* direto, à medida que os materiais a granel são reduzidos a monocamadas. Este *bandgap* sintonizável em TMDs torna-os candidatos promissores para uma variedade de dispositivos optoeletrônicos, incluindo células solares, fotodetectores, diodos emissores de luz e fototransistores (Choi *et al.*, 2017; Kumar; Ahluwalia, 2012; Mak *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2014). Esse fenômeno é ilustrado na Figura 11, que apresenta a evolução da estrutura de bandas do MoS_2 em função do número de camadas.

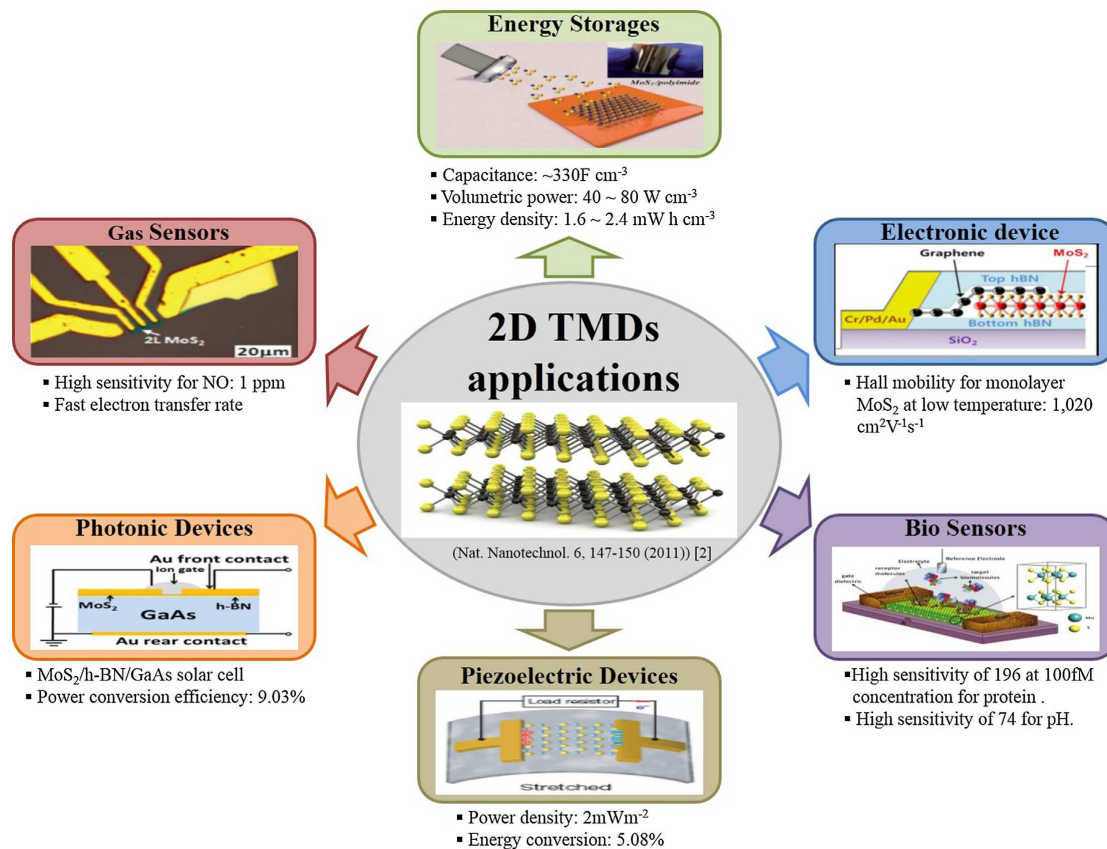
Figura 11: Evolução da estrutura de bandas do MoS_2 em função do número de camadas. (a) bulk, (b) 4 camadas, (c) 2 camadas e (d) monocamada.



Fonte: Figura adaptada de Krishnan *et al.* (2019).

Com essas peculiaridades na condução (variação do gap), esses materiais ganharam destaque. São amplamente estudados visando a otimização eletrônica dos dispositivos de alto desempenho, que tem mostrado resultados muito promissores em diversas aplicações, como sensores biológicos (Hill; Vijayaraghavan; Novoselov, 2011; Shao *et al.*, 2010), biossensores (Eftekhari, 2017; Wu *et al.*, 2015), sensores de gases (Li *et al.*, 2014; Huang; Zeng; Zhang, 2013), fotossensores (Li *et al.*, 2014; Huang; Zeng; Zhang, 2013; Wu *et al.*, 2015), processos de fotoluminescência (Eftekhari, 2017; Pumera; Sofre; Ambrosi, 2014; Wu *et al.*, 2015; Yu *et al.*, 2015), células solares (Bernadi; Palummo; Grossman, 2013; Eftekhari, 2017; Niu *et al.*, 2014; Pumera; Sofre; Ambrosi, 2014), supercapacitores (Eftekhari, 2017), dispositivos eletrônicos (Zhu *et al.*, 2019), optoeletrônica (Terrones *et al.*, 2014), entre outros. A Figura 12 mostra diferentes dispositivos construídos a partir dos TMDs 2D e suas áreas de aplicação.

Figura 12: Dispositivos construídos a partir dos TMDs 2D usando suas propriedades físicas, químicas e optoeletrônicas únicas.



Fonte: Choi *et al.* (2017).

3.4 Polimorfos e Politipos em TMDs

O estudo de monocamadas de TMDs 2D constitui-se em uma grande área no estudo de materiais 2D, uma vez que as propriedades físico-química das monocamadas diferem (Singh *et al.*, 2015). Monocamadas de TMDs 2D podem ser empilhadas verticalmente, interagindo entre si sob ação de interações de van der Waals. Pode-se também obter monocamadas de TMDs 2D nas quais mais de um politipo coexiste (sistemas polimórficos) (Kretschmer *et al.*, 2017). Além das aplicações específicas já citadas, TMDs 2D também podem servir como exemplos de casos de estudo de novos fenômenos físicos, uma vez que estes materiais exibem efeito Hall quântico e forte acoplamento spin-órbita (Garcia; Cummings; Roche, 2017; Lin *et al.*, 2014; Manzeli *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017).

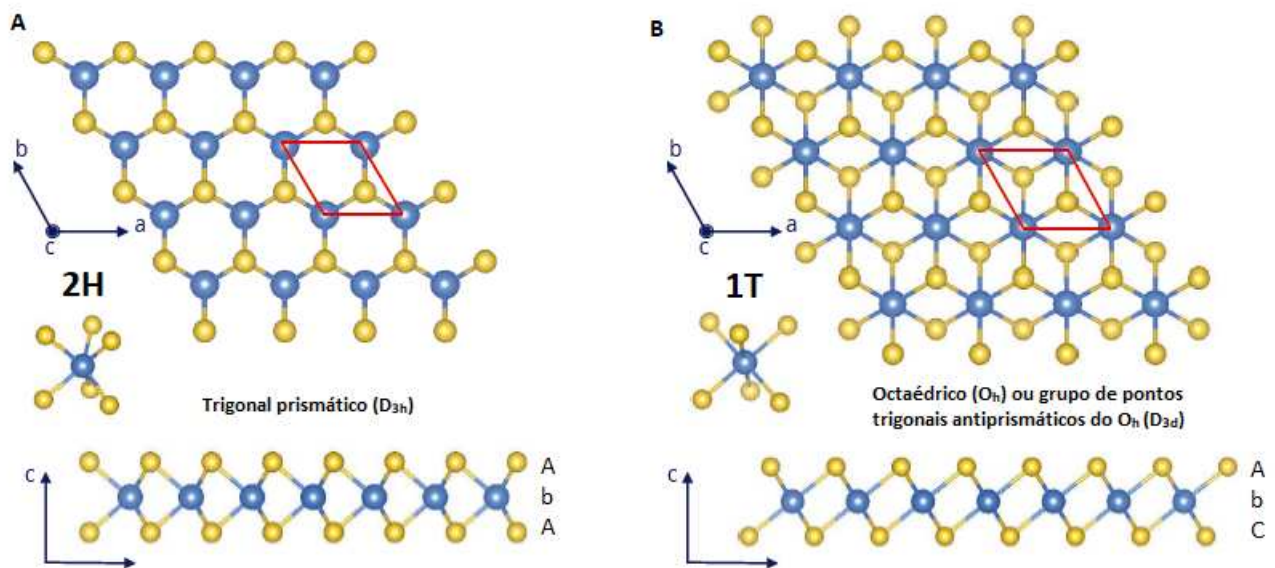
Os TMDs são classificados como materiais que apresentam polimorfismo, uma

propriedade encontrada em sólidos cristalino que permite que eles tenham mais de um tipo de arranjo cristalino em sólidos (*bulk*) como TMDs. Os típicos polimorfos em TMDs podem ser distinguidos com base na coordenação do centro metálico dentro da célula unitária, bem como na ordem de empilhamento das camadas. A célula unitária é definida com o eixo c perpendicular à camada TMD, enquanto os eixos a e b ficam no plano TMD ao longo da distância mínima metal-metal, como na Figura 13. Dentro da camada, cada centro metálico é cercado por seis átomos de calcogênio vizinhos mais próximos, de acordo com a coordenação trigonal prismática (D_{3h}) ou octaédrica (O_h) (Figura 13) (Ataca *et al.*, 2012).

É importante ressaltar que, uma vez que uma única camada de TMD pode apresentar duas fases distintas, os sólidos (*bulk*) de TMDs se mostram com grande variedade de politipos e, por consequência, há também uma variedade de características associadas a eles (Chhowalla *et al.*, 2013).

Camadas do mesmo tipo podem ser empilhadas de diversas maneiras, sendo as mais comuns os politipos 2H e 1T. Na fórmula, as letras referem-se ao tipo de rede (hexagonal ou trigonal), enquanto os dígitos especificam o número de camadas contidas no interior da célula unitária e descendem do empilhamento característico (Coutinho *et al.*, 2017; Hu *et al.*, 2018; Kadantsev; Hawrylar, 2012; Kumar; Ahluwalia, 2012; Thanh *et al.*, 2018; Wickramaratne; Zahid; Lake, 2014).

Figura 13: De cima para baixo: em projeção plana, visão prospectiva e projeção lateral de estruturas TMDs trigonais prismáticas (esquerda) e octaédricas (direita). Os politipos correspondentes típicos são o 2H e o 1T, respectivamente. As células unitárias projetadas na superfície são desenhadas em vermelho e contêm três átomos, 1 metal e 2 calcogênio; para o politipo 2H, os dois átomos de calcogênio estão sobrepostos.



Fonte: Figura adaptada de Sant (2019).

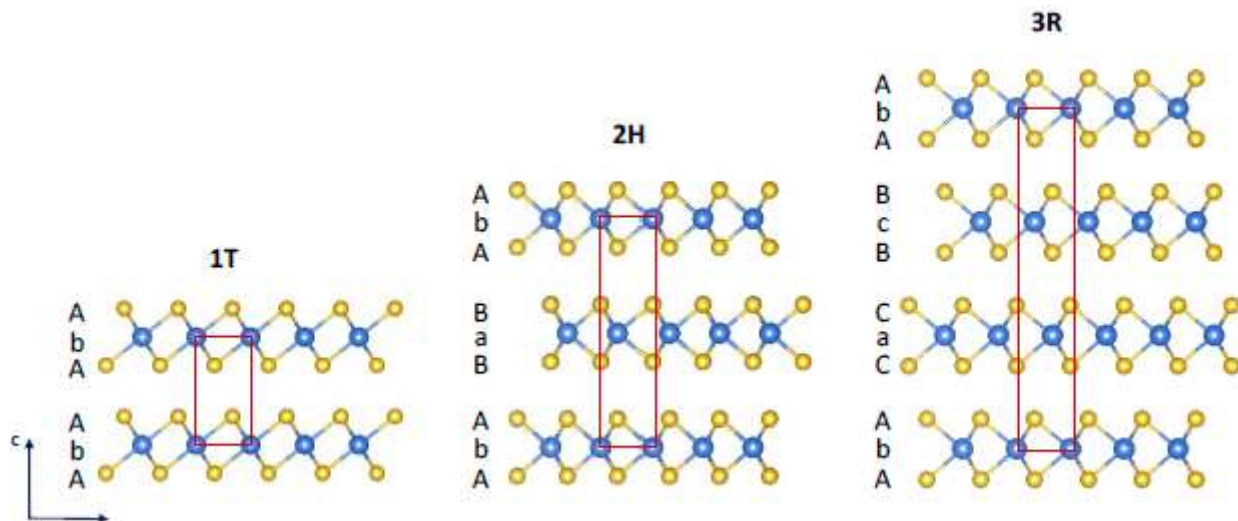
A diferença entre as estruturas 2H e 1T dos TMDs pode ser observada pela

posição dos átomos calcogênicos entre os planos superior e inferior. Na estrutura 2H, o plano inferior de calcogênio é um espelhamento do plano superior (Figura 13A) que corresponde a mesma posição atômica em planos diferentes. Já na estrutura 1T, os átomos calcogênicos no plano inferior da monocamada, tem rotação de 180° (Figura 13B) em relação ao plano superior de átomos de calcogênico (Choi *et al.*, 2017).

A fase 1T demonstra instabilidade termodinâmica e apresenta comportamento metálico, associado à coordenação octaédrica, entre o metal de transição e os calcogênios a ele ligados (com orbitais d parcialmente preenchidos e o nível de Fermi na banda); enquanto a forma 2H é termodinamicamente estável e comporta-se como semicondutores, devido à respectiva coordenação trigonal prismática (com orbitais d plenamente preenchidos e o nível de Fermi no gap de banda), o que é interessante para suas propriedades optoeletrônicas (Ashcroft; Mermin *et al.*, 1976; Chhowalla *et al.*, 2013; Kolobov; Tominaga, 2016; Kittel, 2000; Nawz *et al.*, 2020).

A Figura 14 mostra que o politipo 2H possui duas camadas dentro da célula unitária, onde a sequência de empilhamento é AbA e BaB (as letras maiúsculas e minúsculas referem-se a calcogênios e átomos de metal, respectivamente), enquanto o politipo 1T contém apenas uma camada por célula unitária, cada uma tendo sequência de empilhamento AbA. Outro exemplo explicativo, embora menos frequentemente encontrado, é o politipo 3R, normalmente encontrado em $NbSe_2$ e bastante comum entre os compostos TMDs não estequiométricos (Fisher; Sieko, 1980; Leroux *et al.*, 2015). Nesta fase, o centro metálico é caracterizado por uma coordenação prismática trigonal (D_{3h}), mas o empilhamento periódico é na forma de uma rede romboédrica onde três camadas são necessárias para descrever a célula unitária e a sequência de empilhamento é AbA, CaC, e BcB (o terceiro à direita na Figura 14) (Chhowalla *et al.*, 2013).

Figura 14: Da esquerda para a direita 1T (simetria trigonal, uma camada por célula unitária, coordenação octaédrica), 2H (simetria hexagonal, 2 camadas por célula unitária, coordenação prismática trigonal) e 3R (simetria romboédrica, 3 camadas por célula unitária, coordenação trigonal prismática). A projeção da célula unitária está em vermelho.



Fonte: Figura Adaptada de Sant (2019).

São conhecidos na natureza vários politipos com empilhamento diferentes do TMD. O politipo 2H, por exemplo, existe sob um rico conjunto de subvariedades, descrito na Figura 13, com sequência típica de empilhamento AbA e BaB, o caso mais comum que ocorre, por exemplo, em TMDs do grupo VI (MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 e WSe_2). Existem também outras variedades, designadas como $2H_a$, $2H_b$, etc., que apresentam sequências de empilhamento ligeiramente diferentes. Uma lista mais completa de politipos de TMDs, pode ser vista em Wilson e Yoffe (1969).

3.5 Estruturas Distorcidas

3.5.1 Fase 1T'

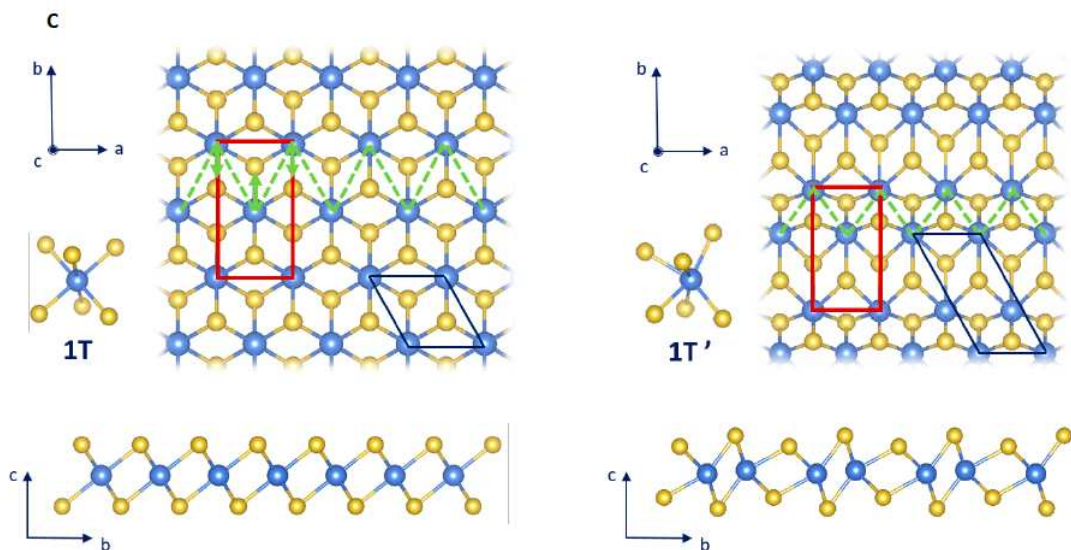
Ao contrário dos TMD 3D (*bulk*) representados por mais de uma dezena de polimorfos, sendo os mais comuns 1T, 2H e 3R (Katzke; Tolédano; Depmeier, 2004). Para monocamada TMDs, a classificação é muito mais simples, uma vez que o “grau de liberdade da ordem de empilhamento” é eliminado e eventualmente é determinado exclusivamente pela coordenação do centro metálico. Convencionalmente, eles são conhecidos como 1H (essencialmente o politipo 2H onde o dígito 2 é alterado para 1 porque só tem uma camada), 1T e 1T', ou seja uma coordenação 1T distorcida.

Em geral, monocamadas de TMDs existem em duas fases estruturais principais: (1) estrutura com coordenação trigonal prismática dos átomos de metais, conhecida como 1H, de característica semicondutora; e (2) estrutura com coordenação octaédrica dos

átomos de metais, conhecida como 1T, de característica metálica. Além disso, possíveis distorções estruturais da rede cristalina podem levar a formação de outras fases como, por exemplo, com coordenação octaédrica distorcida, conhecida como 1T', por sua vez, semimetálica (Choi *et al.*, 2013; Cui *et al.*, 2017; Jin *et al.*, 2018; Naylor *et al.*, 2017; Yu *et al.*, 2018; Zhao *et al.*, 2018).

Alguns TMDs cristalizam em uma estrutura de simetria inferior conhecida como 1T'. Este polimorfo é uma distorção periódica da fase 1T mais comum, caracterizada por um deslocamento coletivo dos átomos metálicos para fora de seus locais de equilíbrio dentro do octaedro ao longo da direção de alta simetria no plano da camada, conforme mostrado na Figura 15. As fileiras de átomos de metal azul na estrutura 1T deslizam ao longo da direção b à linha paralela adjacente, formando cadeias em zigue-zague que se estendem na direção de a .

Figura 15: Visão das projeções plana, prospectiva e lateral de estruturas com uma camada de TMD octaédrica 1T (esquerda) e octaédrica distorcida 1T' (direita). A distorção é devida ao deslocamento do metal ao longo de b (setas verdes) e pelo consequente emparelhamento das fileiras de metal em cadeias em zigue-zague (linhas verdes tracejadas) que correm ao longo da direção a . Em 1T', a célula unitária hexagonal (azul) tem um lado de tamanho duplo ao longo de uma direção em comparação com a estrutura 1T. Uma célula unitária retangular (vermelho escuro) é normalmente preferida em vez da hexagonal.



Fonte: Figura adaptada de Sant (2019).

Na vista lateral, a parte inferior da Figura 15, o emparelhamento dos átomos metálicos vizinhos mais próximos ao longo de b é evidente. O emparelhamento duplica a célula unitária de superfície hexagonal (em azul na Figura 15) da estrutura 1T não distorcida e o uso de uma célula unitária primitiva retangular torna-se mais conveniente para representar a rede 1T'. Para acomodar a distorção, os átomos de calcogênio se deslocam tanto horizontal quanto verticalmente. O resultado é que as camadas 1T' são bastante deformadas, com algumas ligações metal-calcógeno alongadas e outras encolhidas. Tal

distorção é encontrada em alguns diteluretos, como WTe_2 e $MoTe_2$, mas também em TMDs 2H comuns, como sulfetos/selenetos do grupo VI, quando intercalados por metais alcalinos (Dawson; Bullert, 1987; Guo *et al.*, 2015; Lee *et al.*, 2015).

A estabilização da fase 1T' em dicalcogenetos foi explicada em termos de instabilidades eletrônicas de Peierls ou Jahn-Teller, de forma semelhante aos mecanismos microscópicos adotados para descrever distorções nas fases das ondas de densidade de carga. De acordo com esses modelos, a ocorrência ou não de distorção em estruturas 1T ideais é estabelecida pela competição entre duas forças motrizes, ou seja, um ganho de energia na estrutura da banda eletrônica (relacionado a uma abertura de gap ou a um abaixamento de banda no diagrama de dispersão) e o custo de energia elástica acumulado com a deformação. Quando o equilíbrio energético é favorável, os átomos metálicos tendem a formar pares ou aglomerados com seus vizinhos, enquanto as ligações metal-calcógeno são encurtadas ou alongadas, à semelhança do que acontece nos complexos moleculares de metais de transição devido às distorções de Jahn-Teller (Kolobov; Tominaga, 2012; Rossnagel, 2011).

Às vezes, o mesmo TMD pode ser encontrado em múltiplas estruturas politípicas: por exemplo, os mesmos TMDs podem coexistir em diferentes fases à mesma temperatura e pressão, devido à história da sua formação. Além disso, também podem ocorrer transições de fase, que transformam, por exemplo, a fase 1H em 1T ou 1T' sob o efeito de estímulos externos específicos (Voiry; Mohite; Chhowalla, 2015). Existem trabalhos na literatura de transição metal-semicondutor ou semicondutor-metal para transformações de fase de *bulk* de cristais, entre as fases 1T/1T' para fase 1H e vice versa, usando lasers ou bombardeamento de elétrons (Eda *et al.*, 2012; Guo *et al.*, 2015; Lin *et al.*, 2014).

Adicionalmente, a estrutura eletrônica intrínseca de monocamadas de TMDs depende da fase estrutural e dos elementos constituintes. Nesse sentido, as propriedades de TMDs são bastante diversificadas. Por exemplo, o MoS_2 apresenta propriedades semicondutoras na sua fase mais estável (2H), porém propriedades metálicas na fase 1T (metaestável) (Acerce; Voiry; Chhowalla, 2015; Mak *et al.*, 2010). Por outro lado, monocamada de $PtSe_2$ é mais estável na fase 1T, apresentando característica semicondutora (Wang *et al.*, 2015). Em particular, o controle de fase estrutural tem despertado grande interesse teórico e experimental, porque é uma forma de adaptar as propriedades de uma monocamada de TMD constituída pelos mesmos elementos (Wang *et al.*, 2018).

Quando levamos em consideração a fase 1T' sabemos muito pouco ainda, mas vale ressaltar que na literatura uma das possibilidades para explicar essa fase reside no fato de levarmos em conta a dimerização dos metais de transição na fase 1T, a ponto dos mesmos se estabilizarem em uma nova fase que a denominamos, também, como fase 1T distorcida (1T') (Han *et al.*, 2018). No nosso estudo, focaremos a atenção nas fases 1T' – WTe_2 e 1T' – $RuWTe_2$, considerando que na literatura há poucos estudos sobre estas estruturas, sendo uma delas inédita. Entendemos dessa forma, que daremos uma

contribuição importante para o campo de estudo, e ampliaremos o estudo dos TMDs com os elementos químicos como Rutênio (Ru), Tungstênio (W) e Telúrio (Te).

3.6 Mecânica Quântica e o Problema de Muitos Corpos

No início do século XX a física sofreu uma grande mudança de paradigma com o nascimento da teoria quântica, a visão e a compreensão sobre o mundo físico, causando uma revolução e um avanço no conhecimento sobre a natureza sem precedentes. Já em seu início, a teoria conseguiu grandes sucessos, a partir de uma sucessão de descobertas decorrentes da necessidade de uma alternativa à física clássica, para uma melhor descrição teórica do comportamento de partículas subatômicas (Dicke; Wittke, 1973; Eisberg; Resnick, 1979).

A teoria quântica fornece um excelente modelo para a abordagem do mundo microscópico atômico. Essa abordagem é fundamentada em um conjunto de postulados estabelecidos e testados por meio de fatos experimentais. Na atualidade, concentra-se no estudo de estruturas microscópicas e sólidos. Assim, pode-se definir a “mecânica quântica” como uma ferramenta para se compreender o mundo microscópico, no qual descreve dimensões muito pequenas, geralmente menores que $10^{-9}m$ (Moreira; Freitas; Azevedo, 2020; Quaglio, 2021; Vianna; Fazzio; Canuto, 2018).

A mecânica quântica é uma das teorias físicas mais bem sucedidas da história da ciência, sem dúvida, é um assunto fascinante e sem seu desenvolvimento, certamente, pouco se teria avançado no conhecimento da estrutura da matéria, do átomo e das partículas elementares. De fato, o formalismo matemático desenvolvido em seu bojo tem alta capacidade de predição de distintos fenômenos da natureza, ademais, não há sinalização consistente de que seu arcabouço teórico precise ser substancialmente revisto, ou seja, as relações entre a realidade matemática e a realidade física, na mecânica quântica, têm se mostrado profundamente consistentes (Bopp, 2021).

Uma melhor compreensão de fenômenos em nível atômico foi alcançada a partir do desenvolvimento da equação de onda para o elétron, pelo físico austríaco Erwin Schrödinger, com o surgimento da equação de Schrödinger. Esta equação descreve a equação da onda de um sistema, seja ele uma molécula, átomo ou um sólido. A equação de Schrödinger, que é a equação fundamental da mecânica quântica, especifica quais as leis do movimento ondulatório que as partículas de qualquer sistema microscópico obedecem. Do qual todas as propriedades desses sistemas podem ser extraídos da função de onda do sistema, como mostra a equação abaixo (Eisberg e Resnick, 1979):

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

Na equação (1), m representa a massa da partícula cujo comportamento dinâmico se descreve; V representa a “energia potencial” da partícula, que contém informação sobre a influência de como o mundo exterior age sobre a partícula; a variável do espaço está contida em ∇^2 ; e, $\hbar$ é a constante de Planck normalizada, que está presente em todas as equações da física quântica, o seu valor é extremamente pequeno o que estabelece aos efeitos quânticos somente significado no mundo de escala também extremamente pequena (Dionísio, 2004). Ainda temos que ψ_i é a função de onda ou função de estado da partícula e, o termo entre colchetes é conhecido como operador Hamiltoniano $\hat{H}$, de modo que a equação (1) fica:

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

A equação (2) é uma equação de autovalor conhecida como equação de Schrödinger independente do tempo. Esta equação pode ser utilizada para estudar diversos sistemas com potenciais simples (Griffiths, 2011).

Os sistemas quânticos são descritos a partir de funções de onda, especificamente determinadas pela solução da equação de Schrödinger. Apesar de possuir solução analítica exata para sistemas como o átomo de hidrogênio (que contém um elétron), ao considerarmos sistemas mais complexos, como moléculas ou sólidos, a utilização direta da equação de Schrödinger torna-se inviável, visto que a função de onda passa a depender de múltiplas variáveis eletrônicas e nucleares, especificando o chamado problema quântico de muitos corpos (Vianna; Fazzio; Canuto, 2004).

O estudo de propriedades de sólidos, átomos e moléculas na condição independente do tempo se dá determinando seus estados estacionários. Esses estados são encontrados quando se resolve a equação de Schrödinger independente do tempo. Para obter essas propriedades, torna-se necessário conhecer a função de onda do sistema $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j)$, obtida através da solução da equação de Schrödinger independente do tempo. Dessa forma, pode-se escrever a seguinte equação, para um sistema de N elétrons e M núcleos atômicos e de coordenadas $\vec{r}_i$ e $\vec{R}_j$, respectivamente (Fedder; Walecka, 1971; Landau; Lifshitz, 1980; Szabo; Ostlund, 1999; Morgon; Coutinho, 2007; Lindgren; Morrison, 2012):

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (3)$$

onde $\hat{H}$ o operador hamiltoniano, $\vec{r}_i$ corresponde as posições dos elétrons, $\vec{R}_j$ corresponde as posições dos núcleos e E e a energia total do sistema.

Sistemas de muitos corpos, ou seja, constituídos por N_e elétrons e por N_n núcleos, possuem termos de interação coulombiana elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo. Dessa maneira, o operador hamiltoniano (apresentado na equação (3)) que descreve esse sistema é dado pela seguinte expressão (Moreira, 2011):

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

sendo os índices minúsculos i e j atribuídos aos elétrons, e os índices maiúsculos I e J aos núcleos. Os termos N_e e N_n indicam o número de elétrons e núcleos no sistema, respectivamente. E m_e é a massa dos elétrons, enquanto que M_I é a massa dos núcleos, e é a carga dos elétrons, Z_I o número atômico do núcleo I e Z_J o número atômico do núcleo J .

Na equação (4) o primeiro e segundo termo estão relacionados, à energia cinética eletrônica e nuclear, o terceiro termo à energia potencial atrativa entre elétrons e núcleos, o quarto termo à energia potencial repulsiva entre elétrons e no quinto e último termo à energia potencial repulsiva entre núcleos.

Por outro lado, se levarmos em conta os operadores de energia cinética $\hat{T}$ e energia potencial $\hat{V}$ reescrevemos a equação (4) como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e,n} + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{n,n} \quad (5)$$

onde cada termo está relacionado à equação (4) pelas seguintes relações (Eisberg e Resnick, 1994):

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{m_e} \quad (6)$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{M_I} \quad (7)$$

$$\hat{V}_{e,n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (8)$$

$$\hat{V}_{e,e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (9)$$

$$\hat{V}_{n,n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{J=I+1}^{N_n} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (10)$$

onde $\hat{T}_e$ (Eq. 6) é o operador de energia cinética eletrônica, $\hat{T}_n$ (Eq. 7) é o operador de energia cinética nuclear, $\hat{V}_{e,n}$ (Eq. 8) é o operador referente à atração elétron-núcleo,

$\hat{V}_{e,e}$ (Eq. 9) é operador de energia potencial repulsiva elétron-elétron, e $\hat{V}_{n,n}$ (Eq. 10) é o operador energia potencial repulsiva núcleo-núcleo.

Uma das dificuldades em obter a solução da equação (3) deve-se ao grande número de acoplamento elétron-núcleo que existe no sistema. Resolver a equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos não é simples. Apesar das leis da mecânica quântica serem conhecidas, a sua aplicação ao estudo de sistemas de interesse do mundo real leva à equações que são muito complicadas para serem resolvidas exatamente. Desta forma, é preciso simplificar o problema por meio de aproximações sucessivas, que ainda assim permitem uma descrição bastante adequada para sistemas de interesse prático. Para resolver essa dificuldade usa-se a aproximação de Born-Oppenheimer (Combes; Duclos; Seiler, 1981; Fetter; Walecka, 1971; Viana; Fazzio; Canuto, 2004).

3.7 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma aproximação básica para aplicação da mecânica quântica à moléculas e sólidos é a aproximação de Born-Oppenheimer (Born; Oppenheimer, 1927). O objetivo da aproximação é desacoplar as componentes eletrônicas e nucleares da função de onda na busca de solucionar o problema de muitos corpos (Sinnot, 1988). Essa aproximação considera o movimento eletrônico separado do movimento nuclear, que tem como ideia fundamental justamente o fato de que a razão entre as massas do elétron e do núcleo é suficientemente pequena de tal maneira que os núcleos movem-se mais lentamente por serem muito mais pesados que os elétrons e dessa forma podem ser considerados fixos, ou seja $T_n = 0$ (Baym, 2018; Born; Huang, 1954; Born; Oppenheimer, 1927; Vianna; Fazzio; Canuto, 2004).

Com a aproximação de Born-Oppenheimer, podemos desprezar a contribuição referente à energia cinética nuclear e o termo da repulsão entre núcleos torna-se uma constante que é adicionada ao Hamiltoniano dito eletrônico $\hat{H}_{el}$. Assim, a expressão (5) é reescrita na seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{n,n}, \quad (11)$$

onde

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e,n} + \hat{V}_{e,e} \quad (12)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer descrita acima, implica em uma equação eletrônica para a equação de Schrödinger (Eq. 3) com o hamiltoniano eletrônico, expresso como:

$$\hat{H}_{el}\psi(\vec{r}) = E_{el}\psi(\vec{r}), \quad (13)$$

onde, $\psi(\vec{r})$ é uma função de onda de N elétrons do sistema multieletrônico (Moreira, 2011).

Mesmo com toda consideração realizada pela aproximação de Born-Oppenheimer, ainda sobra um problema muito complexo que é a solução do problema eletrônico, uma alternativa para resolver o problema foi proposta em 1964 por P. Hohenberg e W. Kohn, baseia-se em tratar a variável do problema como uma densidade eletrônica em vez de uma função de onda, caso em que pode-se fazer uso da Teoria do Funcional da Densidade, na qual a grandeza fundamental do sistema é a densidade eletrônica total $[n(\vec{r})]$ (Moreira, 2011).

3.8 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), é considerado um método auto-consistente (livre de parâmetros empírico ou arbitrários), que tem como princípio fundamental descrever o sistema de muitas partículas interagentes em termos da densidade eletrônica $n(\vec{r})$ do estado fundamental (Martin, 2005).

Através da DFT é possível descrever o problema quântico de muitos corpos usando uma densidade eletrônica como variável básica, ao invés da função de onda. Uma vez que a função de onda de um sistema com N elétrons é um objeto com $3N$ variáveis, sem contar o spin, enquanto a densidade eletrônica é uma variável local, dependente apenas de três variáveis da posição (x, y, z) (Vianna; Fazzio; Canuto, 2004).

Esta abordagem está na origem da Teoria do Funcional da Densidade, cuja principal vantagem está no fato de que as propriedades do estado fundamental do sistema podem ser descritas, de forma bastante eficiente, utilizando-se apenas a densidade eletrônica (Capelle, 2008).

O precursor histórico da DFT baseado somente na densidade eletrônica, foi proposta a primeira vez por L. H. Thomas (1927) e E. Fermi (1927). Ambos trabalhavam de forma independente, entretanto chegaram a mesma conclusão e empregaram um modelo estatístico para aproximar a distribuição dos elétrons nos átomos, e fizeram um tratamento utilizando a densidade eletrônica do sistema $n(\vec{r})$ ao invés da função de onda $\psi(\vec{r})$, o qual ficou conhecido como modelo de Thomas-Fermi.

O chamado modelo de Thomas-Fermi era bastante simplificado, permitindo obter alguns resultados qualitativos relacionados a energia dos átomos, por exemplo. No entanto, propriedades relacionadas as ligações químicas e a estabilidade molecular, por exemplo, não eram bem descritas. Muitas modificações e melhorias deste modelo foram

realizadas. Infelizmente esse modelo não prevê nenhuma ligação molecular, além disso, a precisão para átomos não é tão alta quanto de os outros métodos (Duarte, 2001; Martin, 2005; Parr; Yang, 1989).

Posteriormente o formalismo da DFT foi proposto por Walter Kohn e Pierre Hohenberg na década de 60, a partir de dois teoremas, quando propuseram que a densidade eletrônica poderia ser utilizada como variável chave na descrição de sistemas quânticos de muitas partículas. Com base no artigo de Hohenberg e Kohn (1964), eles demonstraram que, em princípio, a densidade eletrônica é definida como a probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons em um elemento de volume $d\vec{r}$, em torno do ponto $\vec{r}$. Onde a densidade eletrônica é representada pela seguinte equação (Hohenberg; Khon, 1964; Moreira, 2011):

$$n(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_n, \quad (14)$$

onde o fator N leva em conta o fato dos elétrons serem indistinguíveis, uma vez que a integral representa somente a probabilidade de encontrar um dado elétron no volume $d\vec{r}$.

Nesse sentido, pode-se dizer que a DFT é uma reformulação da mecânica quântica, baseando-se não em funções de onda, mas, sim, no conceito de densidade de probabilidade (Hohenberg; Khon, 1964; Khon, 1999; Khon; Sham, 1965; Mattson, 2002; Vianna; Fazzio; Canuto, 2004; Parr; Yang, 1989; Perdew *et al.*, 2005). Essa teoria culminou no Prêmio Nobel de Química em 1998, concedido a Walter Kohn, o principal mentor da teoria, e a John Pople, responsável por sua implementação computacional. (Khon; Becke, Parr, 1996; Pople, 1999; Koshkaki, 2015; NobelPrize.org, 2024).

Grandes avanços na aplicação da DFT foram realizados por Kohn e Sham em 1965, conhecida como as equações de Kohn-Sham, eles elaboraram uma aproximação, a substituição de um problema de muitos corpos por um sistema auxiliar de partículas independentes, introduzindo os termos de troca e correlação (Kohn; Sham, 1965). Kohn e Sham, posteriormente, aprimoraram o método e aplicaram uma série de equações de densidade autoconsistentes, para um conjunto de orbitais, definindo com precisão o sistema real (Burke, 2012). Nas equações o termo da energia de troca e correlação aparece, também sendo um funcional da densidade levando em consideração as interações elétron-elétron (Atkins; Frieman, 2005). A aplicação prática da DFT desenvolvida por Kohn e Sham tornou o tratamento do problema de muitos corpos mais simples e com boas aproximações dos resultados, este método é um dos mais precisos e promissores, tendo uma ampla aplicabilidade (Moreira, 2011).

A DFT surgiu como uma das alternativas aos métodos tradicionais, como *ab initio* e semi-empíricos, e tem grande vantagem sobre esses, devido ao ganho em velocidade computacional e espaço em memória (Coutinho, 2007; Moreira, 2011; Marques; Botti, 2006). O método DFT tem permitido resolver numericamente sistemas multieletrônicos

complexos (átomos, moléculas e sólidos) bastante utilizados e bem sucedidos para obter cálculos de propriedades de estruturas eletrônicas, sem recorrer a parâmetros externos obtidos experimentalmente, por esta razão é conhecido como cálculo de primeiros princípios (Morgon; Custodio, 1995; Lieb, 2003; Vianna; Fazzio; Canuto, 2004).

Este método que se tornou bem-sucedido na previsão de estruturas cristalinas, constitui uma espécie de “laboratório computacional” que permite obter teoricamente parâmetros típicos de determinado material, por exemplo: bandas de energia eletrônicas, gap de semicondutores, espectro de fônons, entre muitas outras propriedades (Capelle, 2006; Engel; Dreizler, 2011; Parr; Yang, 1989). No início da década de 90, também se tornou muito popular na química quântica e nas ciências dos materiais, e se tornou uma ferramenta poderosa para o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais com uma boa precisão, rotineiramente utilizada por químicos e físicos, aplicada para cálculos de energia de ligação das moléculas na química e estrutura de bandas dos sólidos na física (Capelle, 2008; Koch; Holthausen, 2001; Morgon; Coutinho, 2007).

3.9 Teoremas de Hohenberg-Kohn

O artigo publicado por Hohenberg e Kohn em 1964 marcou o “início” da DFT como é conhecida na atualidade. Neste trabalho, foram estabelecidos os dois princípios fundamentais que servem como os pilares dos cálculos realizados por meio da DFT. Esses princípios podem ser demonstrados de maneira direta e elegante, fornecendo os fundamentos teóricos essenciais para a aplicação e desenvolvimento contínuo da DFT em uma ampla gama de campos científicos, incluindo física e química. O primeiro teorema estabelece que todos os observáveis físicos de um sistema são unicamente determinados pela densidade eletrônica, ou seja, são funcionais da densidade. Em outras palavras, qualquer propriedade física mensurável, como energia total, forças, densidade de carga, etc., pode ser expressa como uma função da densidade eletrônica. O segundo teorema mostra que é possível definir um funcional de energia em termos da densidade eletrônica, e que o estado fundamental do sistema pode ser obtido minimizando esse funcional de energia em relação à densidade eletrônica. Isso significa que o estado de equilíbrio do sistema, com a menor energia possível, pode ser determinado encontrando-se a densidade eletrônica que minimiza o funcional de energia. O primeiro teorema, também conhecido com princípio básico de Hohenberg-Kohn e o segundo teorema, também conhecido com princípio variacional de Hohenberg-Kohn (Hohenberg; Kohn, 1964).

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn (HK) estabelece que: o potencial externo $v(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$ do estado fundamental, ou seja,

$$v(\vec{r}) = v[n(\vec{r})]. \quad (15)$$

O primeiro teorema diz que dada a densidade $n_0(\vec{r})$ do estado fundamental de um sistema, é, em princípio, possível determinar a função de onda correspondente $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, ou seja, ψ_0 é um funcional de n_0 . Isto implica que todos os observáveis associados ao estado fundamental são funcionais de n_0 . Dessa forma, podemos concluir que ψ_0 e n_0 são equivalentes e contém exatamente a mesma informação (Capelle, 2006). Portanto, a densidade $n(\vec{r})$ do estado fundamental deve conter as informações sobre os observáveis relevantes desse estado do sistema, assim como a função de onda, ou seja, a função de onda é também um funcional único da densidade $\psi_0 = [n_0]$.

A demonstração deste teorema tem como ponto de partida considerar que, seja um sistema dado por ψ o estado fundamental, caracterizado por um hamiltoniano $\hat{H}$ com um potencial externo $v(\vec{r})$,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad (16)$$

onde $\hat{T}$ corresponde ao operador da energia cinética, $\hat{U}$ representa o operador energia de interação elétron-elétron e $\hat{V}$ representa o operador da energia potencial.

A prova do teorema de HK é feita utilizando o método de redução ao absurdo¹ (Hohenberg; Kohn, 1964). Os argumentos apresentados inicialmente para essa prova são que dois sistemas diferentes, com potenciais externos diferentes, $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$, leva a estados diferentes ψ e ψ' (Vianna; Fazzio; Canuto, 2004). O que diferencia um sistema do outro é o potencial externo $\hat{V}$ que torna o Hamiltoniano único para determinado sistema de N elétrons. Portanto, a densidade eletrônica de cada sistema deverá ser diferente, assumindo uma característica do sistema.

Admitindo-se que exista um outro potencial externo $v'(\vec{r})$, com estado fundamental ψ' , descrito desse modo por H' . Por hipótese, assumisse que os dois potenciais $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ levam à mesma densidade eletrônica $n(\vec{r})$. Estes dois potenciais são de dois hamiltonianos que diferem somente pelo termo de potencial externo, $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ e $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'$, sendo assim esses dois hamiltonianos $\hat{H}$ e $\hat{H}'$ são diferentes, então eles pertencem a funções de ondas diferentes ψ e ψ' com energias do estado fundamental E e E' , respectivamente, tal que $E \neq E'$. Deste modo, utilizando o teorema variacional² temos que o valor esperado da energia total, do sistema no estado fundamental será dada pela expressão $E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$, ou seja,

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi | \hat{H} | \psi' \rangle, \quad (17)$$

¹Do latim *Reductio ad absurdum*. Prova por contradição, ou redução ao absurdo é um argumento lógico no qual se assume uma ou mais hipóteses e, a partir destas, deriva uma consequência absurda, e então conclui que a suposição original deve estar errada.

²Sobre o princípio variacional em perspectiva didática ver, por exemplo: Levine, I. N. *Quantum Chemistry* (capítulo 8) (Levin, 2008).

$$E' = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle, \quad (18)$$

ou então,

$$E = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle, \quad (19)$$

$$E' = \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi \rangle. \quad (20)$$

Logo pode-se escrever,

$$\begin{aligned} \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle &= \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle \\ &= \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} + \hat{V}' - \hat{V}' | \psi' \rangle \\ &= \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle \\ \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle &= \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \end{aligned} \quad (21)$$

Então substituindo a equação (21) em (17) tem-se:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \quad (22)$$

Da expressão (14) pode-se escrever a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ como,

$$n(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (23)$$

Como trata-se do potencial externo $\hat{V}$, é o que caracteriza o hamiltoniano, e em sistemas moleculares normalmente é representado pela soma das cargas nucleares, ou seja:

$$\hat{V} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i). \quad (24)$$

Usando-se esse entendimento e utilizando a expressão para $v(\vec{r})$ expressada na equação (14), pode-se explicitá-lo como um funcional da densidade eletrônica, da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle \psi | v(\vec{r}_i) | \psi \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \end{aligned} \quad (25)$$

Escrevendo $v(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \delta(\vec{r} - \vec{r}') v(\vec{r}')$ e substituindo-se na equação (25) obtêm-se:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_N \int d\vec{r} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) v(\vec{r}) \psi^* \psi \\ &= \sum_{i=1}^N \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_1 \dots \int d\vec{r}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) v(\vec{r}) \dots \int d\vec{r}_N \psi^* \psi. \end{aligned} \quad (26)$$

Assim, a densidade eletrônica pode ser escrita como

$$n(\vec{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle, \quad (27)$$

tem-se que

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \int n(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (28)$$

e, de maneira análoga

$$\langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle = \int n(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (29)$$

Desta mesma maneira, realizando-se o mesmo procedimento para a equação (18), tem-se:

$$\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}' - \hat{V} | \psi \rangle, \quad (30)$$

com

$$\langle \psi | \hat{V}' - \hat{V} | \psi \rangle = \int n(\vec{r}) [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (31)$$

Então, as equações (22) e (30), podem ser escrita, como:

$$E < E' + \int n(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (32)$$

$$E' < E + \int n(\vec{r}) [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (33)$$

Somando-se as equações (32 e 33), obtêm-se:

$$E + E' < E' + E. \quad (34)$$

Portanto, como assumiu-se a mesma densidade $n(\vec{r})$ para dois potenciais diferentes $v \neq v'$, obtêm-se o absurdo, expressa pela (eq. 34), uma vez que $\psi \neq \psi'$. Para evitar

o absurdo, assumisse que a densidade eletrônica é única, e considera-se $\psi = \psi'$. Dessa forma, a densidade $n(\vec{r})$ do estado fundamental deve conter as mesmas informações sobre os observáveis relevantes desse estado do sistema, assim como a função de onda, ou seja, a função de onda é também um funcional único da densidade $\psi_0 = \psi[n_0]$.

Por fim, através do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, conclui-se: uma vez que o hamiltoniano do sistema seja definido e conhecendo o potencial $v(\vec{r})$ gerado pelos núcleos, é possível determinar a função de onda do sistema. Pode-se concluir também que energia total do estado fundamental também é determinada pela densidade eletrônica, sendo $E = E[n_0(\vec{r})]$, onde $E[n_0(\vec{r})]$ é a energia total do estado fundamental de um sistema como funcional da densidade. Além disso, do ponto de vista prático qualquer observável, designado pelo operador $\hat{\mathcal{O}}$ é determinado por $\mathcal{O} = \langle \psi | \hat{\mathcal{O}} | \psi \rangle = \mathcal{O}[n(\vec{r})]$, sendo portanto um funcional único da densidade.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn (HK) estabelece que: o funcional da energia do estado fundamental $E_0(n)$ é minimizado, se a densidade $n(\vec{r})$, é a densidade exata para o estado fundamental (Martin, 2005). E se o mínimo do funcional da energia for associado a energia do estado fundamental, ou seja, são equivalentes.

$$E_0 = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (35)$$

Assim, dado n_0 , a densidade eletrônica oriunda de uma função de onda do estado fundamental ψ_0 , e n , a densidade eletrônica gerada por uma função de onda do estado ψ , então, estabelece-se que $n_0 \neq n$, ocasionará uma energia maior do que a energia do estado fundamental, de tal forma que:

$$n_0 \neq n \Rightarrow \psi_0 \neq \psi, \text{ ou seja, } E > E_0 \quad (36)$$

$$n = n_0 \Rightarrow \psi_0 = \psi, \text{ ou seja, } E = E_0 \quad (37)$$

De acordo com o teorema 2, um funcional universal para energia $E[n]$ em termos da densidade pode ser definido, assim como, estabelece um princípio variacional associado a essa nova $n(\vec{r})$ variável (Martin, 2005). A prova desse teorema é bastante direta. Como já foi mostrado pelo primeiro teorema, qualquer observável de um sistema é um funcional único da densidade. Sendo assim, a energia total pode ser escrita como:

$$E[n] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (38)$$

ou

$$E[n] = F[n] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (39)$$

onde $F[n]$ é um funcional universal (o mesmo para qualquer sistema coulombiano de N

elétrons) e o termo $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ depende do sistema em questão. Segundo teorema 2, $F[n]$ vai gerar a menor energia, se apenas a densidade em questão for a densidade eletrônica do estado fundamental. Para o estado fundamental do sistema a energia é dada por:

$$E[n_0] = F[n_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle \quad (40)$$

onde ψ_0 é a função de onda do estado fundamental. Como n_0 determina ψ_0 e n determina ψ , assumindo que tanto n_0 como todos os n são determinados por algum potencial externo $v(\vec{r})$. Usando o princípio variacional para a função de onda, prova-se que a densidade que deve ser usada é aquela que minimiza o funcional da energia, assim temos que:

$$E[\psi_0] < E[\psi], \quad (41)$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (42)$$

$$F[n_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < F[n_0] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (43)$$

$$E[n_0] < E[n]. \quad (44)$$

Portanto, o funcional de energia total $E[n]$ fornece a energia exata do estado fundamental apenas para a densidade exata do estado fundamental. Desta forma, vemos que os teoremas de Hohenberg e Kohn contribuem extremamente para que problemas envolvendo sistema multieletrônicos possam ser resolvidos. Isto se deve ao fato de que estudar um sistema de muitos corpos definido por um certo potencial externo $v'(\vec{r})$ através da densidade eletrônica de seu estado fundamental (n_0) é bem mais viável do que através da função de onda diretamente.

Por mais simples e poderosos que sejam os teoremas de Hohenberg-Kohn, eles não forneceram uma maneira prática de minimizar o funcional de energia e tornar possível a realização de cálculos práticos aplicados a sistemas de interesse. Assim, se (n_0) fosse conhecida, poderíamos determinar o funcional da energia que seria minimizado por essa densidade eletrônica. No entanto, o funcional da energia não tinha uma forma bem definida. A solução para este impasse veio com o trabalho de W. Kohn e L. J. Sham (1965). Eles utilizaram o formalismo de Hohenberg e Kohn para desenvolver um método aproximativo para tratar um sistema não-homogêneo de elétrons interagentes e derivaram um conjunto de equações autoconsistentes. Essas equações são conhecidas como equações de Kohn-Sham.

3.10 Equações de Kohn-Sham

Kohn e Sham foram os precursores na resolução de problemas de estrutura eletrônica ao considerar a energia como um funcional da densidade eletrônica. Solucionaram o problema utilizando um conjunto de equações (equações de Kohn-Sham - KS), fundamentada na DFT para o estudo de sistemas eletrônicos (Hohenberg; Kohn, 1964; Kohn; Sham, 1965).

Kohn e Sham (1965), a partir do seu trabalho intitulado “*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*”, propuseram um formalismo que utiliza a aproximação de um sistema fictício, sem interações, mas com a mesma estrutura do sistema real, conhecido como o “*ansatz* de Kohn-Sham”. Esse método simplifica o hamiltoniano, permitindo a determinação dos termos desconhecidos na energia como funcional da densidade.

O *ansatz*³ possui dois fundamentos principais: (1) a densidade exata do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes, que pode ser representada pela densidade de estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não interagentes; (2) o Hamiltoniano do sistema auxiliar é escolhido, tendo um operador de energia cinética e um potencial efetivo V_{eff} . Esses fundamentos levaram à uma aproximação que permite a substituição de um problema de $3N$ variáveis para um de N equações de uma partícula (Freitas, 2019).

Os teoremas de Hohenberg-Kohn não forneceram um procedimento prático para o cálculo do funcional de energia da densidade eletrônica, apenas mostraram que este funcional existe. Uma maneira prática para o cálculo do funcional de energia é dada pelas equações de Kohn-Sham, que mapeia o sistema de elétrons interagentes com alguma densidade $n(\vec{r})$, em um sistema auxiliar não interagente, com a mesma densidade eletrônica do sistema interagente. Portanto, as equações de KS, são o ponto de partida para qualquer aplicação prática da DFT (Kohn; Sham, 1965).

A ideia básica de como os teoremas de HK são aplicados é que cada elétron se move em algum potencial efetivo médio V_{eff} , o qual é gerado pelos outros elétrons e os núcleos. Este potencial encontrado deve ser autoconsistentemente, já que a função de onda para cada elétron é incluída no potencial efetivo de todos os elétrons. É preciso ter em mente que o sistema não interagente (fictício) é o gás de elétrons de Kohn-Sham, ou seja os elétrons “reais” são substituídos por elétrons “efetivos” com a mesma densidade total, movendo-se como partículas independentes, em um potencial efetivo (Hohenberg; Kohn, 1964; Kohn; Sham, 1965).

Inicialmente se considera um sistema de N elétrons não interagentes em um sistema (fictício) em um potencial externo. O Hamiltoniano do sistema é dado por:

³“palpites” verificados após obter resultados.

$$H_s = T_s + V_s \quad (45)$$

Aplicando o teorema de HK para esse sistema, e de acordo com o teorema da energia funcional única de forma:

$$E_s = T_s[n] + \int V_s(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (46)$$

o termo $T_s[n]$ é a energia cinética e V_s o potencial externo do sistema não interagente. Considerando que a densidade do sistema seja a soma de cada elétron do sistema, têm-se:

$$n_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (47)$$

de acordo com o primeiro teorema a função de onda ψ é também um funcional único da densidade, então a solução para este sistema é dada por:

$$[T_s + V_s] \psi(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i, \quad (48)$$

que é válida para um sistema de partículas não interagentes.

Realizando-se o mesmo procedimento para um sistema real, levando-se em consideração que ambos sistemas tenham a mesma densidade do estado fundamental sobre a influência de um potencial externo. Esta consideração irá modificar o potencial V_s para potencial efetivo médio V_{eff} . Considerando que este potencial seja autoconsistente, a equação para o sistema real pode ser representada como:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (49)$$

A equação de Schroedinger que determina as autofunções $\psi_i(r)$ dos elétrons efetivos são usadas na construção da densidade eletrônica $n(\vec{r})$:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N n_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (50)$$

onde n_i representa o número de ocupação ($n_i = 0$ ou $n_i = 1$) do orbital do i -ésimo estado.

Deste modo, para um sistema eletrônico interagente, a equação da energia total pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E[n] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle = T[n] + U[n] + V[n], \quad (51)$$

onde T é o operador energia cinética dos elétrons, U é o operador energia potencial de

repulsão elétron-elétron, e V é o operador energia potencial de interação núcleo-elétron. No método de Kohn-Sham $T[n]$ pode ser escrito como a soma de dois termos:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (52)$$

onde $T_s[n]$ é a energia cinética exata de um sistema de N elétrons não interagentes submetidos a um potencial externo, com densidade de elétrons igual à densidade do sistema real; e $T_c[n]$, a energia cinética (não-clássica) que inclui os efeitos de correlação.

Da mesma maneira, o funcional $U[n]$ pode ser dividido em três partes: $U_H[n]$, a energia de interação eletrostática clássica (energia de Hartree); a parte não-clássica $U_x[n]$ que é o termo de troca (*exchange*) e o termo $U_c[n]$ que é o potencial devido à correlação eletrônica, dado por:

$$U[n] = U_H[n] + U_x[n] + U_c[n] \quad (53)$$

Os funcionais $U_H[n]$ e $U_x[n]$ são dados por:

$$U_H[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (54)$$

e

$$U_x[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma} \int \int \frac{\psi_i^{\sigma*}(\vec{r}) \psi_j^{\sigma}(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \psi_k^{\sigma}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (55)$$

onde $\psi(\vec{r})$ são autoestados de uma partícula. O termo $U_c[n]$ é desconhecido. Da equação (51) têm-se que:

$$E[n] = T_s[n] + T_c[n] + U_H[n] + U_x[n] + U_c[n] + V[n], \quad (56)$$

O funcional de energia para o sistema interagente é composto pelos termos de energia cinética do sistema não interagente T_s , a energia de Hartree, o potencial externo, e o termo E_{xc} , chamado de energia de troca e correlação, (do inglês *exchange and correlation energy*). Assim, a energia pode ser escrita como:

$$E[n] = T_s[n] + U_H[n] + V[n] + E_{xc}[n] \quad (57)$$

onde E_{xc} é definido como:

$$E_{xc}[n] = T_c[n] + U_x[n] + U_c[n] \quad (58)$$

Toda a informação sobre correções de troca e correlação eletrônica é colocada em único termo, E_{xc} , que é único termo desconhecido da eq.(57). Este funcional inclui

a diferença entre a energia cinética de um sistema interagente e de outro não-interagente e a correção introduzida pelo potencial de Coulomb clássico para a auto-interação das partículas. De algum modo, se conhecêssemos o funcional $E_{xc}[n]$, a energia total e a densidade eletrônica do estado fundamental poderiam ser determinados. Isso seria feito com base nos teoremas de Hohenberg-Kohn, que a energia total do estado fundamental é obtida através da minimização da equação (57) em relação a densidade eletrônica, levando em conta a ortogonalidade dos estados do sistema de partículas não interagentes.

A energia total pode então ser escrita mais explicitamente como:

$$E = T_s[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \int n(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3\vec{r} + E_{xc}(n) \quad (59)$$

onde T_s e $V[n]$ são dados por:

$$T_s = \sum_{i=1}^N \int d^3\vec{r} \psi_i^{\sigma*}(\vec{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) \quad (60)$$

$$V[n] = \int n(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (61)$$

Para determinar a energia fundamental do sistema, é necessário minimizar a eq. (61) em relação a $n(\vec{r})$. Como T_s é escrita em termos das funções orbitais, não é possível minimizar T_s diretamente em relação a $n(\vec{r})$. Por isso Kohn e Sham (1965) propuseram minimizar indiretamente a equação da energia total, com objetivo de obter a distribuição da densidade do estado fundamental. Para isso, utiliza-se o princípio variacional aplicado no funcional da energia, que estabelece $E[n_0] < E[n]$, ou seja, a densidade que minimiza o funcional $E[n]$ é a densidade do estado fundamental. Desta forma, para se obter a energia do estado fundamental, deve-se variar a equação (61) com relação à densidade eletrônica, mantendo fixo o número de partículas.

Sendo assim, para uma minimização funcional vinculada ao número total de elétrons $N = \int n(\vec{r}) d\vec{r}$, têm-se que:

$$\frac{\delta(E[n] - \mu N)}{\delta n(\vec{r})} = 0, \quad (62)$$

com μ sendo um multiplicador de Lagrange, ou seja, para obter a minimização têm-se:

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V_H[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (63)$$

com

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (64)$$

e

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \quad (65)$$

onde v_{xc} é o potencial de troca e correlação, cuja definição é dada pela derivada funcional da energia de troca e correlação.

Considerando-se agora um sistema de partículas não interagentes, se movendo em um potencial $v_{eff}(r)$, a condição de minimização é dada pela equação:

$$0 = \frac{\delta E_{eff}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta V_{eff}(r)}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_{eff}(\vec{r}) \quad (66)$$

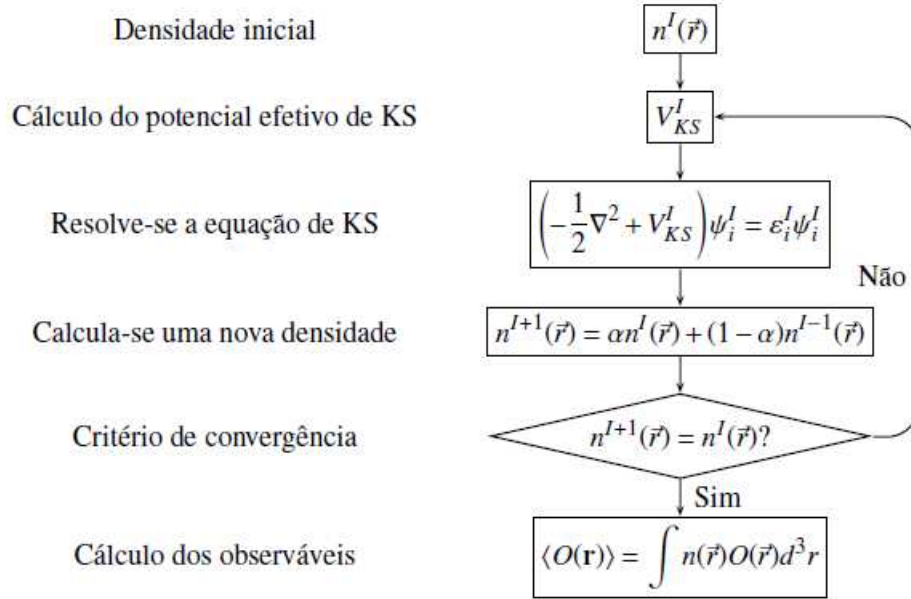
observando-se que neste caso, os termos de Hartree e troca-correlação não estão presentes devido à ausência de interações coulombianas. Para solução da equação, a densidade neste caso, é tida como $n_s(\vec{r})$. Se compararmos as equações (64) com (66) verifica-se que ambas as minimizações possuem a mesma solução $n_s(\vec{r}) \equiv n(\vec{r})$ quando v_{eff} está de acordo com a equação:

$$v_{eff} = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (67)$$

Consequentemente, a densidade de um sistema de muitos corpos interagindo em um potencial $v(\vec{r})$ pode ser calculada utilizando as equações (49) e (50), com $v_{eff} = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$. Esse conjunto de equações formam as equações de Kohn-Sham. Como v_{eff} depende de n , que por sua vez depende de v_{eff} , a solução deve vir de cálculos autoconsistentes.

Na Figura 16 mostra um diagrama esquemático do ciclo autoconsistente para solução da equação de Kohn-Sham. Primeiro, dar-se uma densidade inicial, calcula-se o potencial efetivo de Kohn-Sham. Em seguida, resolve-se a equação de Kohn-Sham e obtêm-se a nova densidade. Por fim, comparar-se a nova densidade com a inicial. Se elas satisfazem o critério de convergência, calcula-se os observáveis físicos, senão o ciclo é reiniciado até que a convergência seja atingida.

Figura 16: Ciclo de autoconsistência da DFT.



Fonte: Figura adaptada de Vianna, Fazzio e Canuto (2018).

Dada a convergência de n obtêm-se a densidade do estado fundamental n_0 , que minimiza a energia total. Então, pode-se reescrever a energia total do estado fundamental seguindo o esquema de Kohn-Sham, utilizando-se v_{eff} obtêm-se:

$$\begin{aligned}
 V[n] &= \int n(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3\vec{r} = \int d^3\vec{r} [v_{eff}(\vec{r}) - v_H(\vec{r}) - v_{xc}(\vec{r})] \\
 &= v_{eff}[n] - \int d^3\vec{r} [v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})]. \quad (68)
 \end{aligned}$$

e identificando-se a energia do sistema não interagente como $T_s + v_{eff} = \sum_i \epsilon_i$, têm-se:

$$E = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n_0(\vec{r}) n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int d^3\vec{r} v_{xc}(\vec{r}) n_0(\vec{r}) + E_{xc}[n_0]. \quad (69)$$

Essa energia é exata, entretanto o termo de troca e correlação E_{xc} não é bem determinado e, para que todas as ideias desenvolvidas até aqui sejam passíveis de solução, deve-se utilizar aproximações para a descrição dessa quantidade.

3.10.1 Aproximações para o funcional de troca e correlação

Determinar o funcional de troca-correlação $E_{xc}[n]$ é a parte mais complexa para resolver as equações de Kohn-Sham. Isto se deve ao fato de não conhecermos a forma

analítica exata do potencial de troca-correlação. Na tentativa de encontrar uma expressão para este funcional são feitas aproximações, que promovem resultados satisfatórios quando comparados com dados experimentais (Becke, 1988; Levy; Perdew *et al.*, 1993; Perdew, 1992).

As aproximações mais usadas para esse potencial são a aproximação de densidade local (*Local-Density Approximation*, LDA) (Barth; Hedin, 1972; Ceperley; Alder, 1980; Perdew; Zunger, 1981) e aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) (Perdew; Yue, 1986; Perdew; Wang, 1992; Perdew; Burke; Ernzerhof, 1996).

3.10.1.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

A aproximação da densidade local (LDA) foi desenvolvida por Kohn e Sham em 1965, sendo umas das mais simples alternativas empregadas nos cálculos DFT para se conhecer o termo de troca e correlação. Nesta aproximação o termo de troca-correlação é baseada em um gás de elétrons. Desta forma, Kohn e Sham afirmam que, em seus limites, sólidos podem geralmente ser considerados como um gás homogêneo de elétrons. Assim, assume-se que o funcional para a energia de troca-correlação para o gás de elétrons não-homogêneo de densidade $n(\vec{r})$ no ponto $\vec{r}$ seja igual ao funcional da energia de troca-correlação para o gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade naquele ponto. Ainda supõe-se, nessa aproximação, que $n(\vec{r})$ varia suavemente nas proximidades do ponto $\vec{r}$, isto é, o gás de elétrons é considerado localmente uniforme. Assim, pode-se escrever a equação da energia de troca-correlação da seguinte forma:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] \cong E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (70)$$

onde ε_{xc} é a energia de troca-correlação de um elétron de gás homogêneo de densidade eletrônica $n(\vec{r})$, ou seja, é a energia da partícula por unidade de medida, que tem a probabilidade $n(\vec{r})$ de ser encontrada na posição $\vec{r}$.

O potencial de troca e correlação V_{xc}^{LDA} é calculado fazendo a derivada funcional da energia $E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})]$, dado por:

$$V_{xc}^{LDA} = [n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta n} = \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) + n(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})}. \quad (71)$$

Na aproximação LDA o termo $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ que é a energia de troca e correlação, contém dois termos, que pode ser escrito, como a soma de duas partes, sendo a primeira referente ao termo de troca $\varepsilon_x(n(\vec{r}))$ e a segunda de correlação $\varepsilon_c(n(\vec{r}))$, desta forma têm-se que (Vianna; Fazzio; Canuto, 2004):

$$\varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) = \varepsilon_x(n(\vec{r})) + \varepsilon_c(n(\vec{r})) \quad (72)$$

sendo que a densidade de energia de troca $\varepsilon_x(n(\vec{r}))$, é dada exatamente por (Kohanoff, 2006):

$$\varepsilon_x(n(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} [n(\vec{r})]^{\frac{1}{3}}, \quad (73)$$

Para a energia de correlação $\varepsilon_c(n(\vec{r}))$, não existe uma forma explícita, mesmo para um gás homogêneo, é complexo de ser conhecida exatamente. Em 1980, Ceperley e Alder empregaram simulações de Monte Carlo Quântico para encontrar precisamente sua forma em uma ampla gama de densidades. Inspirados por Ceperley e Alder, Perdew e Zunger (1981), desenvolveram uma parametrização das energias, oferecendo uma abordagem útil para calcular $\varepsilon_c(n(\vec{r}))$ em diversas condições:

$$\varepsilon_c(n(\vec{r})) = \varepsilon_c^{CAPZ}(n(\vec{r})). \quad (74)$$

Da mesma forma que a energia de troca-correlação pode ser decomposta em termos de troca e correlação, é possível expressar o potencial total de forma similar:

$$V_{xc}^{LDA} = V_x^{LDA} + V_c^{LDA}, \quad (75)$$

assim, têm-se o potencial de troca dado por:

$$V_x^{LDA} = - \left[\frac{3}{\pi} n(\vec{r}) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (76)$$

e o potencial de correlação como:

$$V_c^{LDA} = V_c^{CAPZ}, \quad (77)$$

A energia de troca resulta em:

$$E_x^{LDA} = \int n(\vec{r}) \varepsilon_x(n(\vec{r})) d\vec{r} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int [n(\vec{r})]^{\frac{4}{3}} d\vec{r}. \quad (78)$$

A princípio, a LDA é válida apenas para sistemas nos quais a densidade varia lentamente, de tal modo que, a energia de troca e correlação é localmente a energia de um sistema homogêneo. Uma explicação para este sucesso da LDA é um cancelamento de erro sistemático, pois normalmente em sistemas não-homogêneos a LDA subestima a parte de correlação, mas superestima a parte de troca, resultando inesperadamente em bons valores de E_{xc}^{LDA} . Entretanto, ela não é uma boa aproximação, se a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ não for totalmente uniforme, em sistemas reais a $n(\vec{r})$, varia muito espacialmente (Capelle,

2004; Par; Yang, 1989).

3.10.1.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A aproximação LDA é coerente quando aplicada a sistemas onde a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ é uniforme. Para sistemas onde a densidade eletrônica não é totalmente uniforme, o funcional de troca e correlação tem uma fórmula similar ao do LDA, mas com E_{xc} em função do gradiente generalizado da densidade eletrônica (GGA). A aproximação GGA leva em conta também a densidade dos vizinhos, considerando a taxa de variação entre as densidades, ou seja, o GGA não depende apenas da densidade local, mas também incorpora o gradiente da densidade. No GGA o funcional $E_{xc}[n(\vec{r})]$ é expresso em termos da densidade de carga total. Com a seguinte formula geral (Capelle, 2008; Perdew; Burke; Ernzerhof, 1996; Staroverov *et al.*, 2006):

$$E_{xc}[n(\vec{r})] \cong E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (79)$$

onde f é uma função das densidades $n(\vec{r})$ e $\nabla n(\vec{r})$ o gradiente que descreve os efeitos da não homogeneidade (Perdew; Burke; Wang, 1996; Perdew; Yue, 1986).

Da mesma maneira que foi feito o tratamento para a aproximação LDA, também pode ser feito para a energia de troca-correlação GGA, o que permite separar o funcional E_{xc}^{GGA} em duas partes, uma contendo o termo de correlação E_x^{GGA} e a outra contendo o termo de correlação E_c^{GGA} , dado por (Moreira, 2011):

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (80)$$

Para resolver a equação de Kohn-Sham e obter a densidade eletrônica do sistema é necessário que se conheça a energia de troca e correlação E_{xc}^{GGA} . Para isso existem várias propostas para o funcional, os quais diferem pelo modo de construção de $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$. A aproximação para esse funcional pode ser proposta de várias maneiras, pois as informações do gradiente da densidade eletrônica podem ser incorporadas de formas diversas no mesmo. Alguns desses funcionais serão empíricos, baseados em dados experimentais, enquanto outros serão teóricos, buscando representar os funcionais de troca e correlação verdadeiros e fundamentados em cálculos de primeiros princípios (Capelle, 2006).

Uma das mais utilizada é a desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof (1996), eles apresentaram uma proposta para o funcional de troca e correlação, que é livre de parâmetros empíricos, conhecida pela sigla PBE. O funcional mencionado é amplamente utilizado na teoria do funcional de densidade, devido à sua capacidade de fornecer resultados precisos. O funcional PBE satisfaz os seguintes vínculos teóricos:

- Reproduz os limites assintóticos corretos para o caso limite onde a densidade eletrônica varia lentamente ou rapidamente.
- Reproduz os comportamentos de escala corretos para a densidade uniforme de E_x .
- Obedece o limite inferior de Lieb-Oxford. Que consiste em estabelecer um valor mínimo para a energia de correlação eletrônica na forma, $E_x[n(\vec{r})] > E_x[n(\vec{r})] \geq C \int d^3\vec{r} n^{\frac{3}{4}}$, com $1,43 \geq C \geq 1,68$.

Definindo a contribuição devida ao funcional de correlação na forma:

$$F_x^{PBE} = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu}{k}s^2} \quad (81)$$

com $k = 0,804$, $\mu = 0,21951$ e $s = \frac{|\nabla n(\vec{r})|}{2k_F n(\vec{r})}$, onde k_F é o vetor de onda de Fermi.

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

- o funcional de troca desenvolvido por John P. Perdew e Wang Yue em 1986, conhecido pela sigla (PW86) ou (PWx86);
- o funcional de correlação obtido por John P. Perdew em 1986, denominado por (P86);
- o funcional de troca desenvolvido por Axel D. Becke em 1988, intitulado por (Becke88), (Bx88m), (B88) ou (B);
- o funcional de correlação obtido por Chengteh Lee, Weitao Yang e Robert G. Parr em 1988, nominado por (LYP);
- outro funcional de troca obtido por John P. Perdew e Yue Wang publicado em 1992, titulado por (PW91) ou (PWx91).

Embora existam outros funcionais de troca e correlação disponíveis, eles geralmente são restritos e projetados para reproduzir características específicas dos funcionais exatos ou de outros métodos dentro desta teoria. Assim, a DFT é considerada um método *ab initio*, quando se utilizam funcionais de troca puros, ou seja, aqueles que não foram ajustados para reproduzir resultados experimentais (Morgon; Coutinho, 2007).

As aproximações (LDA/GGA) são as mais utilizadas em área de pesquisa que estuda propriedade eletrônicas de sólidos, e tem mostrado resultados confiáveis, entre vários modelos que avaliam ligações químicas covalente, iônica e metálica. Os resultados teóricos obtidos com estas aproximações podem apresentar valores de gap de energia próximos dos resultados encontrados experimentalmente. Comparado ao LDA, o GGA possui tanto vantagens como desvantagens. O LDA define bem sistemas onde a variação de cargas é relativamente baixa, mas falha caso contrário. Já o GGA não lida bem quando interações de van der Waals, ou outras forças dispersivas estão envolvidas. De forma geral, o LDA é melhor aplicado a sistemas cristalinos, de variação de densidade uniforme, enquanto o GGA é melhor aplicado a sistemas onde há uma grande variação espacial da densidade de cargas (Capelle, 2006).

Os funcionais de troca e correlação têm passado por significativas evoluções, tornando-se uma área de pesquisa altamente dinâmica. Têm surgido funcionais híbridos, nos quais o funcional de troca é composto por um termo de Hartree-Fock combinado com o funcional de troca da teoria do funcional da densidade. É importante destacar que tais funcionais não representam necessariamente uma melhoria na abordagem geral do problema, mas sim uma adaptação destinada a resolver problemas específicos ou grupos de problemas (Piskunov *et al.*, 2004; Ullrich, 2012).

3.11 Funcional HSE06

Os funcionais de energia de troca e correlação LDA e GGA geralmente produzem resultados satisfatórios para muitas propriedades físicas, dependendo do sistema em questão. No entanto, em certos casos, esses resultados podem divergir consideravelmente dos valores experimentais, por exemplo, subestimam os valores do gap de energia (Vianna; Fazzio; Canuto, 2004).

A teoria de Hartree-Fock (HF) oferece uma descrição altamente precisa de átomos ou íons individuais, especialmente devido à sua consideração do termo de troca exato, que aborda a auto-interação. No entanto, essa teoria é limitada a sistemas atômicos, pois não inclui os efeitos de correlação. Para sistemas mais complexos e maiores como moléculas e sólidos, a teoria de HF pode não fornecer uma descrição precisa da ligação química, além de ser um método de alto custo computacional (Becke, 1993). Para resolver este problema, foram propostas aproximações de potencial de troca e correlação combinando a contribuição de Hartree-Fock e da DFT. O peso associado a cada contribuição depende da aproximação considerada ao potencial de troca e correlação. Becke (1993) propôs peso igual de 1/2 para cada contribuição e ficou conhecido como híbrido meio a meio. Por outro lado, esta escolha é essencialmente arbitrária e outras aproximações com pesos diferentes foram testadas a fim de reproduzir os resultados experimentais (Adamo; Barone 1999;

Perdew; Ernzerhof. Burke, 1996; Stephens *et al.*, 1996). Considerando que os funcionais (LDA e GGA) descrevem adequadamente o termo de correlação, Becke (1993) sugeriu uma abordagem de mistura dos funcionais XC , começando com o LDA, e incorporando o funcional de troca de Hartree-Fock, utilizando a conexão adiabática.

Em resumo, a conexão adiabática estabelece uma relação entre um sistema de N elétrons interagentes e um sistema de N elétrons não interagentes. Essa relação pode ser obtida ao definir explicitamente um hamiltoniano, no qual a contribuição da interação elétron-elétron seja controlada por um parâmetro λ :

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}^\lambda \quad (82)$$

onde λ é uma constante que varia entre 0 (N elétrons não interagentes) e 1 (N elétrons interagentes). $\hat{V}_{ext}^\lambda$ é um potencial externo definido de forma que a densidade eletrônica do estado fundamental do hamiltoniano $\hat{H}_\lambda$ seja a mesma que a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema completamente interagente $\hat{H}_1$ (Harris, 1984; Morgon; Coutinho, 2007). A partir deste hamiltoniano, é possível chegar ao termo de Energia de XC , escrito por (Becke, 1993) como:

$$E_{XC}[n] = \int_0^1 E_{xc,\lambda}[n] d\lambda, \quad (83)$$

em que $E_{XC}[n]$ contém todos os efeitos de troca e correlação para um valor particular de λ , e λ determina a força da interação elétron-elétron. A forma mais simples de se resolver a equação (83) é feita considerando um funcional descrito por meio de uma combinação linear em termos de λ . Como a teoria HF é exata para sistemas não-interagentes, e o funcional local de troca-correlação é preciso na descrição de sistemas interagentes, Becke propôs a seguinte mistura linear:

$$E_{XC,\lambda}[n] = (1 - \lambda) E_C^{HF}[n] + \lambda E_{XC}^{LDA}[n]. \quad (84)$$

A conexão adiabática para essa consideração leva ao seguinte funcional híbrido:

$$E_{XC}[n] = \frac{1}{2} E_X^{HF}[n] + \frac{1}{2} E_{XC}^{LDA}[n]. \quad (85)$$

Esse conceito serve como base para a formulação dos funcionais híbridos, cujo ponto de partida foi estabelecido por Perdew, Ernzerhof e Burke (1996), os mesmos autores do funcional (GGA-PBE), conhecido como funcional PBE0, proposto por eles como:

$$E_{XC}^{PBE0} = E_{XC}^{DFA} + \frac{1}{\beta} (E_X^{HF} - E_X^{DFA}), \quad (86)$$

em que β é um número inteiro e este prevê a quantidade ideal de troca exata a ser

combinada com uma aproximação do funcional da densidade (DFA⁴) (DFA = LDA ou GGA). Para encontrar-se o melhor β os autores empregaram a teoria de perturbação. Segundo eles, para a maioria das moléculas $\beta = 4$ seria o melhor valor (Perdew; Ernzerhof; Burke, 1996). Assim, separando o termo E_{xc}^{DFA} em,

$$E_{XC}^{DFA} = E_X^{DFA} + E_C^{DFA}, \quad (87)$$

e fazendo

$$a = \frac{1}{\beta}, \quad (88)$$

da equação (84) pode ser escrita como:

$$E_{XC}^{PBE0} = aE_X^{HF} + (1 - a) E_X^{DFA} + E_C^{DFA}. \quad (89)$$

Dessa forma, fazendo $\beta = 4 \rightarrow a = \frac{1}{4}$ e DFA = PBE, o funcional PBE0, pode ser escrito como (Perdew; Ernzerhof; Burke, 1996):

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_X^{HF} + \frac{3}{4}E_X^{PBE} + E_C^{PBE}. \quad (90)$$

Motivados pelo trabalho de Perdew, Ernzerhof e Burke (1996) (PBE), os pesquisadores J. Heyd, G. E. Scuseria e M. Ernzerhof (HSE), publicaram um artigo em 2003, propondo um funcional híbrido, que realiza a mistura do termo de troca exata apenas para interações de curto alcance tanto na teoria de HF quanto em DFT. Isso permite que o buraco de troca se deslocalize entre os vizinhos próximos de um ponto de referência, mas não muito longe disso. O buraco de troca e correlação é uma maneira de interpretar a energia de troca e correlação como uma interação coulombiana entre a densidade eletrônica do sistema e outra densidade de cargas deslocadas. Assim o buraco de troca e correlação representa uma redução da densidade de cargas devido à efeitos de troca e correlação (Parr; Wang, 1989).

A partir da eq. (89), usando a aproximação do gradiente generalizado de PBE para DFA, eles reescreveram os termos de energia de troca, dividindo estes em componentes de curto (SR) e longo (LR) alcance⁵ (Perdew; Bucke; Ernzerhof, 1996). Heyd, Scuseria e Ernzerhof (2003) escreveram o funcional híbrido HSE03 como:

$$E_{XC}^{HSE03} = aE_x^{HF,SR}(\mu) + aE_x^{HF,LR}(\mu) + (1 - a) E_x^{PBE,SR}(\mu) + (1 - a) E_x^{PBE,LR}(\mu) + E_c^{PBE}, \quad (91)$$

onde $E_x^{HF,SR}$ e $E_x^{PBE,SR}$ são as componentes de curto alcance para a energia de troca na aproximação de HF e PBE, respectivamente. Da mesma forma $aE_x^{HF,LR}$ e $E_x^{PBE,LR}$ são as

⁴Sigla referente ao termo em inglês: density function approximation.

⁵As siglas SR e LR são referentes aos termos em inglês: short-range e long-range respectivamente.

respectivas para componentes de longo alcance. E por último o termo E_c^{PBE} é a energia de correlação na aproximação PBE. μ é um parâmetro ajustável, chamado de parâmetro de blindagem, que rege a extensão das interações de curto e longo alcance. Assim, a determinação de μ foi feita através de testes numéricos. Dessa forma foi utilizado para o HSE03, dois valores distintos de parâmetros de blindagem: $\mu \simeq 0,106 \text{ \AA}$ para o funcional HF e $\mu \simeq 0,189 \text{ \AA}$ para o funcional PBE. Então observou-se que os termos de longo alcance $E_x^{HF,LR}$ e $E_x^{PBE,LR}$ é tão pequeno que tendem a se cancelar (Heyd; Scuseria; Ernzerhof, 2003). Assim a equação (91) para o funcional HSE03, pode ser reescrita como:

$$E_{XC}^{HSE03} = aE_x^{HF,SR}(\mu) + (1-a)aE_x^{PBE,SR}(\mu) + E_x^{PBE,LR} + E_c^{PBE}, \quad (92)$$

em que o coeficiente $a = \frac{1}{4}$ foi mantido como em PBE0.

Após três anos, através de uma otimização dos cálculos para μ , Krukau *et al.* (2006) chegaram a uma nova versão para o funcional híbrido HSE, intitulada de HSE06. Nesse caso um único valor de $\mu = 0,11$ foi usado tanto para HF quanto para PBE. Utilizando o HSE06 com os parâmetros $a = 0,25$ e $\mu = 0,11 \text{ \AA}$ mostrou-se melhor do que o HSE03 na obtenção dos potenciais de ionização e afinidade eletrônica, como também para a entalpia de formação, mantendo a boa precisão para constantes de rede e gap de energia em sólidos.

Dentre estes funcionais, o HSE06 se destaca para o estudo de semicondutores, o termo resultante de troca e correlação é dado por⁶:

$$E_{XC}^{HSE06} = \frac{1}{4}E_x^{SR}(\mu) + \frac{3}{4}E_x^{PBE,SR}(\mu) + E_x^{PBE,LR}(\mu) + E_c^{PBE}, \quad (93)$$

onde é possível observar a separação do termo de troca em partes de curto e longo alcance (representados pelos sobrescritos SR e LR, respectivamente) com a introdução dos termos obtidos do funcional PBE, sendo que E_x^{SR} pode ser obtido reescrevendo o termo de troca de Fock utilizando a decomposição do kernel de Coulomb, que nos fornece:

$$E_x^{SR} = -\frac{e^2}{2} \sum_{nk,mq} f_{nk} f_{mq} \int \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{e^{rfc}(\mu|\vec{r}-\vec{r}'|)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} x\psi_{nk}^*(\vec{r}) \psi_{mq}^*(\vec{r}') \psi_{nk}(\vec{r}') \psi_{mq}(\vec{r}). \quad (94)$$

Com tais aproximações, variando o parâmetro μ é possível obter maior precisão em troca de custo computacional, sendo que até valores $\mu \approx 0,11$ é possível se obter grandes benefícios com um aumento relativamente baixo de custo computacional (Krukau *et al.*, 2006), como pode ser visto na Figura 17.

⁶Para o funcional HSE06 $\mu = 0,2 \text{ \AA}$ é convencionalmente utilizado (Heyd; Scuseria; Ernzerhof, 2003; Heyd; Scuseria, 2005).

Figura 17: Erros relativos em gaps de semicondutores para diferentes funcionais.

Method	HSE06	HSE06	HSE06	PBE
μ	0.11	0.15	0.20	∞
Semiconductors and insulators (13 solids)				
ME	-0.12	-0.28	-0.44	-1.07
MAE	0.21	0.32	0.46	1.07
Max (+)	0.43	0.29	0.17	None
Max (-)	-0.82	-1.03	-1.27	-2.88

Fonte: Figura adaptada de Krukau *et al* (2006).

A aproximação HSE06 será a abordagem utilizada nos cálculos neste trabalho. Esta abordagem mostra-se efetiva também nos cálculos das propriedades estruturais, que quando associadas com as aproximações de van der Waals, apresentam resultados muito próximo do experimental.

3.12 Estrutura Cristalina

No século XVIII, R. J. Haüy formulou a hipótese de que os cristais eram compostos por pequenos blocos uniformes, repetidos periodicamente nas três dimensões. No entanto, o estudo da Física do Estado Sólido foi decisivamente impulsionado por um artigo intitulado “*Interference Effects with Röntgen Rays*”, apresentado na Academia Bávara de Ciências em Munique, em 1912, por Friedrich e Knipping (Laue M.; Knipping, 1912). Eles conseguiram registrar, em uma placa fotográfica, o padrão de difração de raios X, o que alavancou os estudos de materiais cristalinos e suas propriedades eletrônicas.

Um cristal ideal é formado pela repetição infinita de uma mesma estrutura elementar. Em muitos cristais, essa unidade estrutural é composta por um conjunto de átomos ou um grupo de moléculas. A estrutura de todos os cristais pode ser descrita como uma rede com um grupo de átomos ligados a cada ponto da rede. Esse grupo, denominado base, se repete no espaço para formar a estrutura cristalina (Kittel, 2006).

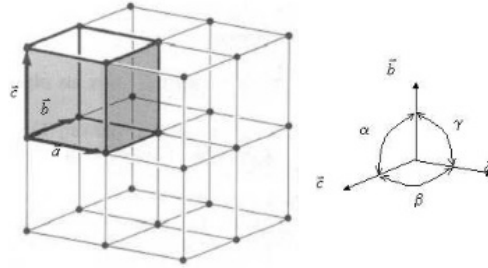
Geralmente, todos os cristais compartilham uma propriedade comum: a simetria translacional em três dimensões. Portanto, a estrutura cristalina é formada por um conjunto de pontos que se repetem no espaço, aos quais está associada uma base. Essa base pode conter um único átomo, um grupo idêntico de átomos ou até mesmo moléculas. Matematicamente, essa estrutura pode ser definida como uma rede de Bravais. Definimos uma rede de Bravais como sendo um arranjo infinito de pontos dispostos regularmente no espaço, tal que qualquer ponto desta rede pode ser localizado por um vetor de translação, $\vec{R}$ (Ashcroft; Mermin, 2011; Oliveira; Jesus, 2017):

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (95)$$

onde n_1, n_2, n_3 são números inteiros e $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ são vetores linearmente independentes e que definem uma propriedade fundamental da rede, a translação. Estes vetores garantem que as configurações atômicas sejam as mesmas para diferentes pontos do espaço.

É natural que utilizemos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ para definir os eixos cristalinos. Os eixos cristalinos $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, formam as três arestas adjacentes de um paralelepípedo, denominado como célula primitiva. Na figura 18 representa-se uma rede tridimensional, com os vetores primitivos, sendo também indicada uma célula primitiva. Os módulos dos vetores primitivos $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ e os ângulos α, β e γ correspondem aos parâmetros da rede (Callister e Rethwisch, 2016).

Figura 18: Rede tridimensional e célula primitiva.

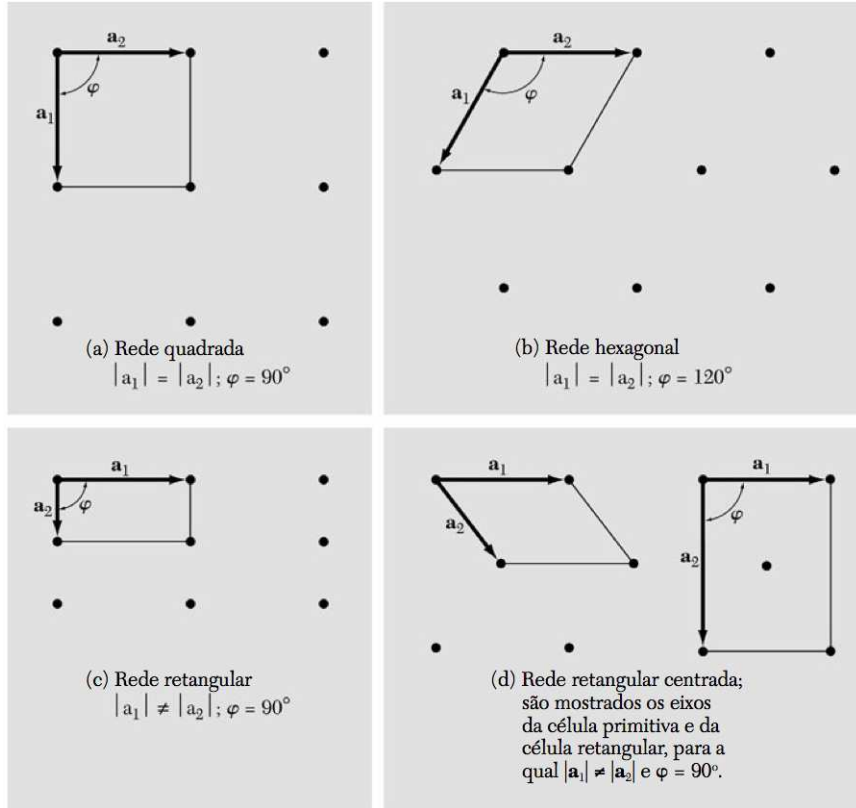


Fonte: Kittel, 2006.

A partir da geometria da célula primitiva é possível construir sistemas de classificação das redes de Bravais, e Auguste Bravais (1845) mostrou que, com base em operações de simetria, todas as redes possíveis se resumem a 5 redes bidimensionais e 14 redes tridimensionais.

Em duas dimensões existem cinco tipos de rede de Bravais, que são: rede quadrada, hexagonal, retangular, retangular centrada e oblíqua. A Figura 19 mostra as redes de Bravais bidimensionais, onde $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são vetores de translação primitivos (Ashcroft; Mermin; Oliveira, 2011; Kittel, 2006). Vale destacar que outras operações de simetria podem ser aplicadas aos cristais, de modo que o conjunto de operações de simetria é chamado de grupo de simetria.

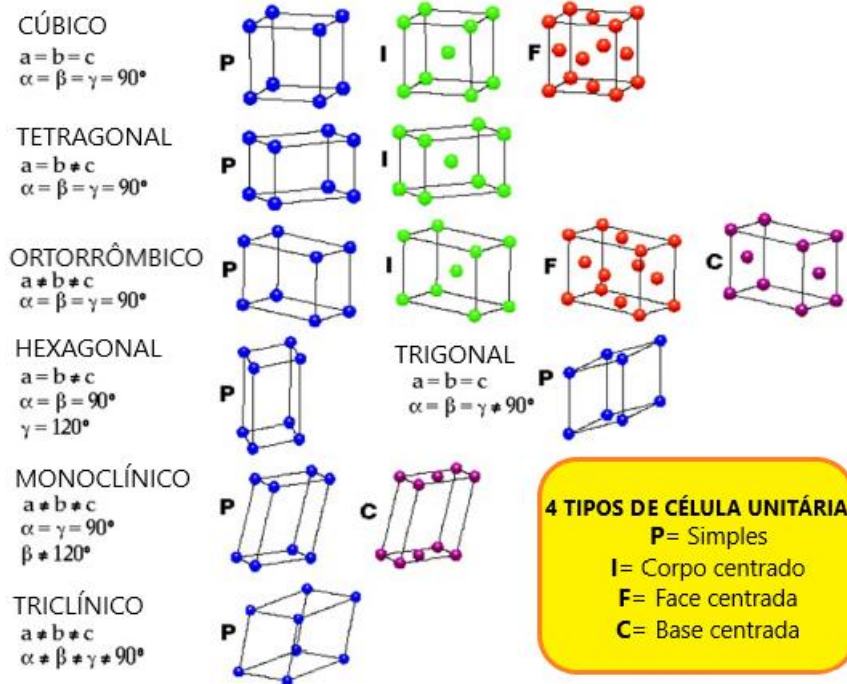
Figura 19: Representação das redes de Bravais em duas dimensões: (a) rede quadrada; (b) rede hexagonal; (c) rede retangular; (d) rede retangular centrada. A rede oblíqua é o caso mais geral de rede bidimensional onde $|\vec{a}_1| \neq |\vec{a}_2|$ e $\varphi = 90^\circ$.



Fonte: Kittel, 2006.

Em três dimensões existem sete tipos de sistema: cúbico, tetragonal, ortorrômico, monoclinico, triclínico, trigonal (ou romboédrico) e hexagonal. Adicionalmente, cada sistema cristalino é associado a uma ou mais redes de Bravais, resultando em um total de quatorze tipos diferentes de redes de Bravais tridimensionais (Ashcroft; Mermin; Oliveira, 2011). A Figura 20 apresenta os sistemas cristalinos tridimensionais, juntamente com suas respectivas redes de Bravais.

Figura 20: Os sete sistemas cristalinos e as 14 redes de Bravais.



Fonte: Adaptado de Mascarenhas (2020).

Então, definimos a célula unitária primitiva ou célula primitiva como qualquer volume (ou área) finito(a) que preenche completamente o espaço por meio de translações, sem superposições ou lacunas (Oliveira; Jesus, 2017; Tilley, 2014). O volume da célula primitiva é dado por:

$$V_c = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|. \quad (96)$$

A célula primitiva possui algumas propriedades. Existe um único ponto de rede por célula unitária primitiva; uma célula unitária não primitiva tem volume múltiplo da correspondente célula unitária primitiva; todas as células primitivas de uma rede cristalina têm o mesmo volume (área, no plano).

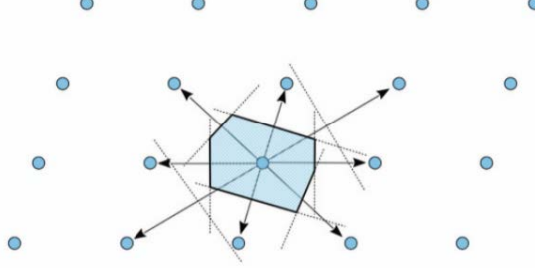
Entretanto, podemos escolher uma célula unitária que tenha o menor volume ou área possível. Essa célula unitária primitiva contém apenas um ponto da rede de Bravais e é a célula unitária que contém a menor quantidade de átomos possíveis. Nos referimos à célula primitiva como célula de Wigner-Seitz (Ashcroft; Mermin, 2011; Kittel, 2006).

A célula de Wigner-Seitz, uma célula unitária primitiva, é construída a partir de um ponto da rede e é constituída pelo espaço mais próximo desse ponto do que qualquer outro ponto de rede. Essa célula tem importância pois define a simetria de um cristal.

Para a sua construção escolhe-se arbitrariamente um ponto, que será a origem. Considerando os vetores $\vec{R}$ da equação (95), determina-se todos os pontos que possam formar a rede partindo da origem escolhida. Posteriormente, traçam-se planos perpendiculares aos vetores e que os cortem na metade criando uma região, chamada, célula de

Wigner-Seitz, que é gerada em torno da origem e é delimitada pelos planos conforme é apresentada na Figura 21 (Pisani, 1996; Ascroft; Mermin, 2011).

Figura 21: Célula unitária de Wigner-Seitz de uma rede bidimensional.



Fonte: Iadonisi, Cantele e Chiafalo (2014).

O conceito de célula de Wigner-Seitz é importante, pois qualquer operação de simetria aplicada a rede, ao se manter um ponto da rede fixa, não altera a célula Wigner-Seitz. Então, esta é sempre a célula primitiva e coincide com a rede de Bravais, quando esta rede é retangular e primitiva. A célula de Wigner-Seitz delimita o espaço recíproco da célula, convencionalmente conhecida como a primeira zona de Brillouin.

3.12.1 A relação entre Rede Recíproca e Zona de Brillouin

O conceito de rede recíproca é de importância fundamental para o estudo dos sólidos cristalinos. O conjunto $\vec{R}$ define a periodicidade da rede de Bravais, ou seja, para cada $\vec{R}$ está associada uma operação de simetria de translação que deixa a rede invariante. Considere agora uma função de “onda plana” em três dimensões, $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$. Para um vetor de onda $\vec{k}$ genérico e $\vec{r}$ um vetor que representa um ponto genérico dentro da rede. Esta função de onda não terá a mesma periodicidade da rede de Bravais (ou seja, não será invariante pelas mesmas operações de simetria). Mas, para um conjunto discreto de vetores $\vec{k} = \vec{G}$, isto ocorrerá e estes vetores de onda $\vec{G}$ definem a rede recíproca. Portanto, a rede recíproca é o conjunto de todos os vetores de onda $\vec{G}$ tais que as correspondentes ondas planas têm a mesma periodicidade da rede de Bravais. Matematicamente, isto significa dizer que a onda plana $e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$ é invariante pelas mesmas operações de simetria de translação da rede de Bravais, ou seja (Oliveira; Jesus, 2017; Kittel, 2006):

$$T_R e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (97)$$

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = 1. \quad (98)$$

Notemos que o conjunto discreto de vetores de onda $\vec{k}$ que satisfazem a Equação (98) definem a rede recíproca. Além disso, desta mesma equação podemos concluir que

para todos os pontos de rede $\vec{R}$ da rede, assim temos:

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m \text{ (m número inteiro).} \quad (99)$$

Cada rede de Bravais $\vec{R}$ tem sua rede recíproca $\vec{G}$ correspondente. A rede de Bravais é definida como um conjunto de pontos no espaço real, enquanto que a rede recíproca é formada por um conjunto de pontos no espaço dos vetores de onda, também conhecido como espaço recíproco ou espaço $\vec{k}$. A rede recíproca é uma rede de Bravais. Isto pode ser mostrado construindo-se explicitamente seus vetores primitivos. Consideremos os seguintes vetores $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ e $\vec{b}_3$ construídos a partir dos vetores primitivos da rede de Bravais, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$. Desta forma, os pontos da rede recíproca são dados pelo conjunto de vetores (Kittel, 2006):

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}; \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}; \quad (100)$$

Uma base de vetores de uma rede real, pode se relacionar com uma base de vetores no espaço recíproco, através da seguinte relação:

$$b_i a_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (101)$$

onde b_i são os vetores da rede recíproca, a_j são os vetores da rede real e onde δ_{ij} é o delta de Kronecker (Shukla; Bahar, 2004). Desta forma, os pontos da rede recíproca são dados pelo conjunto de vetores:

$$\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 + v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3 \quad (102)$$

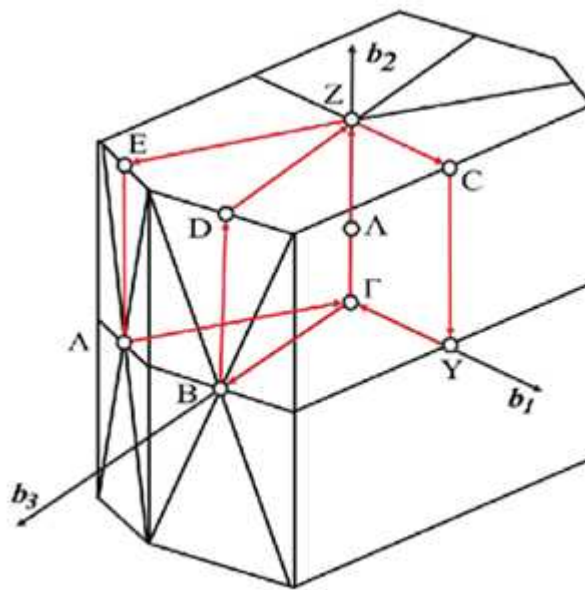
onde v_1 , v_2 e v_3 são números inteiros. Todo vetor $\vec{G}$ com esta forma é um vetor da rede recíproca. Sendo assim, é possível gerar células primitivas nesse espaço recíproco, ou espaço-k. Tendo como principal a célula de Wigner-Seitz. A célula de Wigner-Seitz da rede recíproca é chamada de primeira zona de Brillouin (ZB) (Ashcroft; Mermin, 2011).

O conceito de uma zona de Brillouin foi desenvolvido por Leon Brillouin (1889-1969), físico francês. A primeira zona de Brillouin é uma célula primitiva definida no espaço recíproco. As fronteiras desta célula é dada por planos relacionados com pontos na rede recíproca podem ser obtidos pelo mesmo método utilizado para a célula de Wigner-Seitz na rede Bravais (Fazzio, Watari, 2009).

A primeira zona de Brillouin tem papel muito importante na descrição das propriedades ópticas e eletrônicas de um cristal, uma vez que a descrição da estrutura de bandas de um material é feita no espaço recíproco. Existem vários pontos de simetria que são importantes para a estrutura eletrônica dos compostos MX_2 , a eles são atribuídas características ópticas e eletrônicas de interesse.

Esta região contém toda a informação necessária para resolução da função de onda para o sistema periódico (Kittel, 2006). Sendo possível simplificar ainda mais o cálculo, avaliando apenas uma porção da ZB, chamada de região de alta simetria, na Figura 22 temos a ZB da rede monoclinica, com destaque para a região alta simetria (Ashcroft; Mermin, 2011).

Figura 22: Primeira ZB da rede monoclinica. Detalhe para a região de alta simetria em vermelho.



Fonte: Bletskan, Vakulchak e Kabatsii (2015).

Tal abordagem facilita uma descrição periódica dos orbitais cristalinos, possuindo condições de simetria e dimensões que permitem o uso do número quântico k , que se trata de um vetor no espaço recíproco, construído a partir da combinação linear da base recíproca $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$ (Kittel, 2006). O conceito de zona de Brillouin é extremamente importante para a descrição da energia dos elétrons em cristais utilizando o formalismo de Bloch.

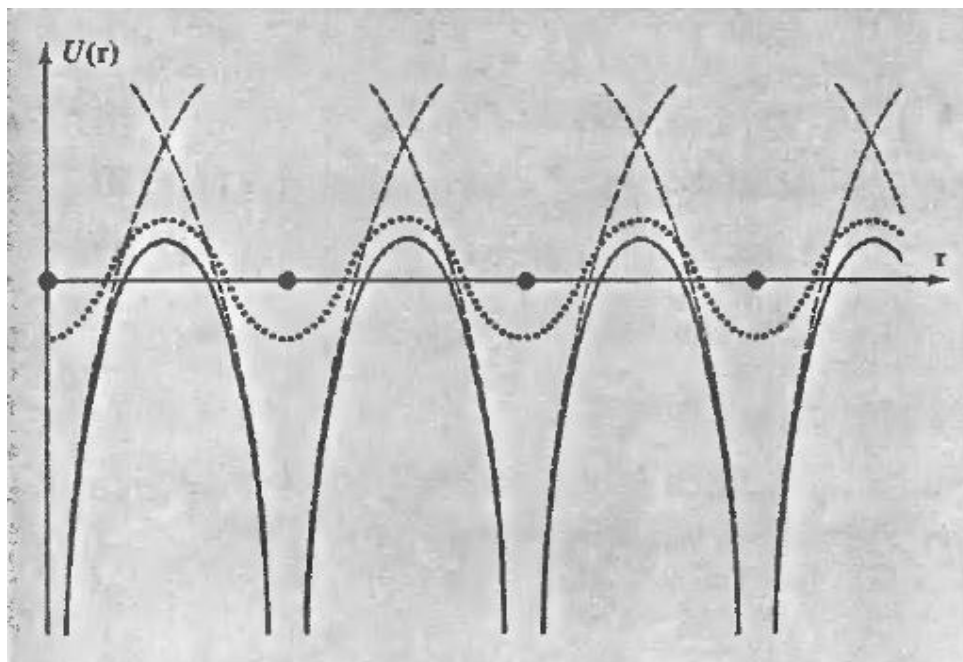
3.12.2 Teorema de bloch

Um sólido cristalino é um sistema periódico contendo uma quantidade de átomos da ordem do número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$). Com esse grande número de átomos, as interações atômicas são consideradas infinitas. No entanto, esse sistema pode ser representado por uma célula unitária (Wigner-Seitz), que contém todas as informações cristalinas do sólido. Em geral, a célula unitária contém poucos átomos e é repetida periodicamente em todo espaço. O responsável por assegurar todo esse procedimento é

o teorema de Bloch, que é definido com base na invariância do sólido sobre operações de translação. O teorema de Bloch propõe como aplicar a equação de onda eletrônica com condições de contorno periódicas, baseada na simetria translacional do cristal.

A resolução da equação de Schrödinger para elétrons em um sólido é, a princípio, um problema multieletrônico. Porém, como vimos nas seções anteriores, foram feitas aproximações tratando os elétrons individualmente em um potencial efetivo dos demais elétrons. No contexto de sólidos cristalinos esse potencial apresenta características especiais, já que existe periodicidade e é denotado como $U(\vec{r})$. A Figura 23 ilustra a periodicidade de $U(\vec{r})$ de um cristal em função da posição dos seus íons constituintes ($\vec{r}$) em um eixo. Os pontos pretos representam as posições de equilíbrio dos íons, as curvas sólidas representam o potencial periódico ao longo da linha de íons enquanto as curvas pontilhadas retratam o potencial periódico ao longo dos planos de íons e por fim, as linhas tracejadas mostram o potencial de cada íon isolado.

Figura 23: Potencial periódico $U(\vec{r})$ de um cristal plotado em função da posição dos íons ($\vec{r}$) em um eixo.



Fonte: Ashcroft e Mermin (1976).

A equação de Schrödinger para um elétron neste potencial periódico pode ser generalizada na forma da equação:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U(\vec{r}) \right] \psi = E\psi. \quad (103)$$

Os elétrons independentes que obedecem à equação (103) são chamados de elétrons de Bloch. Os estados estacionários dos elétrons de Bloch resultam em uma consequência da periodicidade do potencial U , conhecida como o teorema de Bloch. De

acordo com esse teorema, os autoestados ψ do hamiltoniano monoelétrônico da equação (103) (onde $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$ para todo $\vec{R}$ em uma rede de Bravais) podem ser representados matematicamente por uma onda plana multiplicada por uma função, conforme a equação (Iadonisi; Cantele; Chiofalo, 2014; Ashcroft; Mermin, 2011):

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (104)$$

onde a função $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ apresenta a mesma periodicidade da rede de Bravais em questão, de acordo com a equação:

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}). \quad (105)$$

o índice n (nesse contexto, não se refere ao número de elétrons do sistema) é necessário porque, para um determinado $\vec{k}$, existem várias soluções para a equação de Schrödinger. Tratamos $\vec{k}$ como um vetor de onda da rede recíproca confinado dentro da primeira zona de Brillouin, já que qualquer $\vec{k}'$ fora dessa zona pode ser descrito em função do vetor $\vec{K}$ da rede recíproca ($\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K}$). Como, nesta situação, a equação de autovalores está confinada, é esperada uma família infinita de soluções com autovalores de energia discretamente espaçados, os quais rotulamos com o índice de banda (n). Assim, descrevemos os níveis de energia dos elétrons utilizando uma família de funções denotadas como $\epsilon_n(\vec{k})$, a partir das quais obtemos a estrutura de bandas do sólido (Ashcroft; Mermin, 1976).

A compreensão do teorema de Bloch pode ser facilitada quando analisamos sua interpretação para o problema do elétron no potencial periódico. Os elétrons se comportam como partículas livres e com uma função de onda do tipo plana com amplitude $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ (Oliveira; Jesus, 2017). O maior problema era explicar como os elétrons podiam se esgueirar por todos os íons do metal. A única diferença entre a onda e a onda plana dos elétrons era uma modulação periódica. Podemos notar que, em geral, a função de onda não é periódica, apesar do potencial ser. Contudo, podemos aplicar o teorema de Bloch sobre a função de onda buscando eleger valores de $\vec{k}$ que assegurem sua periodicidade. Assim, esta identidade pode ser facilmente verificável calculando-se $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$ diretamente:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (106)$$

Concluimos então, que ao transladarmos a função de onda por um vetor de rede $\vec{R}$, obtemos a própria função de onda multiplicada por uma fase $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$. Como consequência, para cálculos envolvendo sólidos cristalinos, comumente ondas planas descrevem as autofunções correspondentes na resolução das equações de (KS) (49).

O teorema de Bloch tem sido um grande aliado na simplificação das equações de

Kohn-Sham, contudo, calcular funções de ondas eletrônicas na célula unitária com um número infinito de vetores $\vec{k}$ ainda é um desafio. Por outro lado, a prática mostra que é possível calcular propriedades físicas usando um número finito de pontos $\vec{k}$ na primeira zona de Brillouin. Em materiais isolantes esse número é bem reduzido por causa do preenchimento das bandas, já os metais costumam requerer mais pontos $\vec{k}$ para uma descrição adequada das bandas perto da superfície de Fermi, onde o fator de Fermi muda rapidamente.

3.12.3 Base de ondas planas

Neste trabalho, utilizamos funções de base do tipo onda plana para representar os orbitais de uma partícula. Essa escolha é conveniente porque estamos lidando com sistemas com simetria translacional e aplicando o teorema de Bloch. Esse método é chamado de Método da Expansão em Ondas Planas (PW) e simplifica a representação dos orbitais de Kohn-Sham (KS) (Vianna; Fazzio; Canuto, 2004).

Para descrever as funções de onda dos elétrons em um sólido cristalino, é escolhido um conjunto de funções matemáticas que representam as distribuições de probabilidade dos elétrons em diferentes orbitais. Essas funções são denominadas funções de base e são utilizadas para descrever a estrutura eletrônica dos materiais cristalinos. Como visto na seção 3.11.2 é conveniente utilizar funções de onda plana no caso de sólidos cristalinos, sendo então utilizada uma base de ondas planas.

Qualquer função que seja invariante em relação a uma translação $\vec{K}$, onde $\vec{K}$ são os vetores de translação da rede recíproca conforme a equação (102), pode ser expandida em uma série de Fourier. Nesse contexto, a função $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ da equação (104) é expandida em ondas planas em todo o espaço recíproco, conforme a equação (107) (Kittel, 2006):

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{n\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (107)$$

Os orbitais de Kohn-Sham são então descritos de acordo com a equação:

$$\Phi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = c_{n\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (108)$$

da mesma maneira podemos expandir os termos de potencial da equação (67) a fim de obter a equação:

$$v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}'} v_{\vec{K}'} e^{i\vec{K}' \cdot \vec{r}} \quad (109)$$

e escrever a equação de autovalores correspondente:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \sum_{\vec{K}'} v_{\vec{K}'} e^{i\vec{K}' \cdot \vec{r}} \right] e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{K}} c_{n\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} = \varepsilon_n e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{K}} c_{n\vec{K}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (110)$$

o termo $\vec{K}'$ é outro vetor de translação da rede recíproca tal que $\vec{K}' = \vec{k} + \vec{K}$. Utilizando algumas ferramentas matemáticas é possível escrever a equação na sua forma matricial segundo a equação:

$$\sum_{\vec{K}'} H_{\vec{k}\vec{K}'} c_{n\vec{K}'} = \varepsilon_n c_{n\vec{k}} \quad (111)$$

Assim, o método SCF (SCF, do inglês *self-consistent field*), método do campo autoconsistente pode ser executado mediante diagonalização sucessiva de matrizes, a fim de obter os autovalores ε_n e os coeficientes $c_{n\vec{k}}$ que determinam os orbitais de Kohn-Sham e, portanto, a densidade que será atualizada a cada iteração até a auto-consistência.

A energia de uma onda plana E_{pw} está associada ao módulo do seu vetor de onda de maneira que pode ser dada pela equação:

$$E_{pw} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K}|^2 \quad (112)$$

Como os vetores $\vec{K}$ são infinitos, a base gerada é infinita e deve ser truncada para realização dos cálculos. Isto é feito escolhendo uma energia máxima de corte chamada *cutoff* (E_{cutoff}) formando uma base de ondas planas com energias correspondentes menores ou igual a E_{cutoff} . Em outras palavras, a E_{cutoff} define um valor máximo para o módulo do vetor de onda ($\vec{K}_{max}$), de acordo com a equação:

$$|\vec{K}_{max}|^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E_{cutoff} \quad (113)$$

com isso delimita-se uma esfera de raio $|\vec{K}_{max}|$ no espaço recíproco, portanto o número de ondas planas incluídas na base é proporcional a $|\vec{K}_{max}|^3$ e a $(E_{cutoff})^{\frac{3}{2}}$. Aumentando E_{cutoff} estamos aumentando o número de ondas planas incluídas nos cálculos, o que acaba tornando o processo computacionalmente mais oneroso. Devido a isso, normalmente é realizado um teste de convergência,⁷ onde o ciclo SCF é feito computando energias de corte sucessivamente mais altas, até que as quantidades de interesse mudem muito pouco com o aumento da E_{cutoff} , indicando que o resultado está convergindo para um determinado número (Jain *et al.*, 2011).

É importante ressaltar que, mesmo que um resultado tenha convergido com sucesso, esse fato por si só não garante uma boa descrição da realidade. Para isso fazemos

⁷O chamado critério de convergência varia de acordo com a situação e algumas convenções podem ser encontradas na literatura (Jain *et al.*, 2011).

a validação dos resultados convergidos, comparando com trabalhos similares na literatura e com resultados experimentais.

Dessa maneira, a base de ondas planas é formada por ondas que possuem energia menores, que a energia de corte previamente estabelecida. A base de ondas planas por ser relativamente simples, flexível e de fácil implementação computacional, pode ser controlada por um único parâmetro (a energia de corte), e faz com que sua utilização seja muito vantajosa.

O maior problema no método de ondas planas é descrever com precisão o comportamento oscilatório da função de onda perto do núcleo, pois exigiria um número de ondas planas imenso, ou seja, grande energia de corte que conseqüentemente aumenta a dimensão da matriz a ser diagonalizada. Esse é um problema grave do ponto de vista prático, mas pode ser superado com o uso da aproximação de pseudopotencial que permite reduzir de forma significativa o número de ondas planas necessárias para representar a função de onda.

3.12.4 Pseudopotenciais

Quando expandimos as funções de onda em uma base discreta de ondas planas, nos deparamos com um problema que dificulta muito os cálculos, que é o grande número de ondas planas que são necessárias para descrever determinadas regiões atômicas. Isto, exige um tempo computacional inviável para a maioria dos sistemas estudados. O método do pseudopotencial foi desenvolvido como uma alternativa para tornar estes cálculos mais acessíveis (Moreira, 2011).

Podemos começar com o fato de que a configuração eletrônica de um átomo pode ser dividida em dois grupos: os elétrons que ocupam orbitais de caroço (elétrons de caroço) e os elétrons que ocupam os orbitais de valência (elétrons de valência). Os elétrons de caroço são aqueles que estão mais próximos do núcleo atômico, que devido ao forte potencial sentido pelos mesmos, suas funções de onda praticamente não se alteram ao serem colocado em diferentes ambientes químicos, conseqüentemente eles não participam de ligações químicas. Já os elétrons de valência estão mais afastados do núcleo e sentem mais fracamente seu potencial, sendo assim, responsáveis pelas ligações químicas.

É bastante conhecido que grande parte das propriedades físicas de sólidos dependem mais do comportamento dos elétrons de valência do que dos elétrons de caroço, uma vez que os elétrons de caroço são pouco afetados quando um átomo é colocado num ambiente químico diferente e forma ligações químicas como outros átomos. Por causa dessa diferença de comportamento entre elétrons de valência e elétrons de caroço, uma abordagem altamente eficaz foi desenvolvida para separar a descrição desses elétrons em cálculos de estrutura eletrônica. Essa abordagem é conhecida como o método de pseudopotencial e sua base teórica foi estabelecida pela primeira vez no trabalho de Phillips e Kleinman

(1959). Além disso, a característica principal dos pseudopotenciais é que quando calculado para um átomo, pode ser usado em diferentes ambientes. Essa característica é chamada de transferibilidade (Perdew; Becke; Ernzerhof, 1996).

O uso do pseudopotencial simplifica significativamente os cálculos de estrutura eletrônica, pois permite eliminar a necessidade da inclusão dos orbitais de caroço e, consequentemente, o forte potencial associado aos mesmos, no processo de resolução das equações de Kohn-Sham (49) no ciclo autoconsistente. Dessa maneira, somente os estados de valência são calculados e sua interação com os núcleos (que são parcialmente blindadas pelos elétrons de caroço) é descrita, em geral com boa aproximação pelo pseudopotencial associado ao átomo em questão (Moreira, 2011). O grande problema na descrição dos elétrons de valência é que, apesar de suas funções de onda se comportarem de maneira suave na região intersticial, que é a região entre átomos, elas devem ter um comportamento bastante oscilatório nas regiões de caroço, devido ao fato de serem ortogonais aos estados de caroço. Tornando muito complicado obter uma boa descrição dessas regiões, mediante o uso de ondas planas. No entanto, o ponto principal do método do pseudopotencial é justamente suavizar as funções de onda para serem bem descritas por base de ondas planas.

A ideia básica do método de pseudopotencial é substituir (por meio de um procedimento de cálculo formal) o verdadeiro potencial por um pseudopotencial V^{ps} , que seja capaz de reproduzir os efeitos dos elétrons de caroço de maneira mais simples, e consequentemente obter-se uma pseudofunção ψ^{ps} , na qual as oscilações na região de caroço serão descritas de forma suave. Em geral, existem dois principais objetivos no formalismo de pseudopotencial: (1) usar um pseudopotencial mais fraco para descrever os elétrons do núcleo que, devido ao seu potencial profundo, precisariam ser descritos por muitas funções de base de ondas planas; e (2) eliminar as oscilações rápidas das funções de onda dos elétrons de valência na região do núcleo. Na aproximação de pseudopotencial é essencial que fora da região de caroço ($r > r_c$), o pseudopotencial coincida com o verdadeiro potencial e a pseudofunção de onda coincida com a verdadeira função de onda obtida por meio de uma descrição que inclui todos os elétrons.

Existem diferentes maneiras de obter pseudopotenciais, podendo ser por métodos empíricos ou de primeiros princípios (Moreira, 2011). Entre esses, o enfoque em métodos de primeiros princípios tem ganhado destaque, com os pseudopotenciais de norma conservada sendo os mais utilizados. Uma forma notável de obtenção de pseudopotenciais de norma conservada por métodos de primeiros princípios foi desenvolvida por Bachelet, Hamann e Schlüter (1982), obedecendo as seguintes condições:

- Os autovalores dos estados de valência e os pseudo-autovalores correspondentes são

os mesmos para uma determinada configuração atômica de referência, ou seja:

$$\epsilon_l^{ps} = \epsilon_l^{real}. \quad (114)$$

- A função de onda e a pseudofunção correspondente são idênticas para r maior que um determinado “raio de caroço” r_c , de tal forma:

$$\psi_l^{ps}(\vec{r}) = \psi_l^{real}(\vec{r}), \quad (115)$$

- A norma da função de onda e da pseudofunção correspondente deve ser igual para $r \leq r_c$ (condição de norma conservada).

$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{real}(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{ps}(\vec{r})|^2 d\vec{r}. \quad (116)$$

- A derivada logarítmica da verdadeira função de onda e da correspondente pseudofunção coincidem para $r > r_c$.
- A primeira derivada na energia da derivada logarítmica da verdadeira função de onda e da correspondente pseudofunção coincidem para $r > r_c$.

Se o pseudopotencial atender a essas condições listadas, podemos considerá-lo um pseudopotencial de norma conservada e que respeita a transferibilidade. Para que essas condições sejam atendidas, é necessário realizar cálculos atômicos de primeiros princípios. Para isso, é preciso escolher uma configuração atômica de referência, recomendando-se a escolha de uma configuração com simetria esférica, devido à blindagem eletrônica. Assim, a solução da equação radial de Kohn-Sham deve ser utilizada para a realização dos cálculos de forma autoconsistente (Moreira, 2011):

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(\vec{r}) \right] r\psi_l = \epsilon_l r\psi_l, \quad (117)$$

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

$$V(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} + V_H + V_{xc}, \quad (118)$$

sendo Z o número atômico.

A finalidade é encontrar a pseudo-função que seja contínua, garantindo que o pseudopotencial também seja contínuo. Para isso, algumas modificações precisam ser

feitas em V e nas pseudo-funções, de forma que o pseudopotencial seja obtido invertendo a solução da equação radial de Kohn-Sham. O pseudopotencial resultante é dado por:

$$V^{ps} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r^2 \psi_l^{ps}(\vec{r})} \frac{d^2}{dr^2} (r \psi_l^{ps}(\vec{r})) \quad (119)$$

Observa-se que o pseudopotencial apresenta blindagem dos elétrons de valência, a qual depende do ambiente químico em que estão situados. Portanto, é necessário remover essa blindagem dos elétrons de valência para manter a transferibilidade do pseudopotencial. Para isso, deve-se obter um potencial iônico. Esse potencial iônico pode ser obtido subtraindo os potenciais de Hartree e de troca e correlação do potencial blindado, ou seja:

$$V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) = V_l^{ps}(\vec{r}) - V_H^{ps} - V_{xc}^{ps}(\vec{r}). \quad (120)$$

O pseudopotencial iônico depende do momento angular (l) da pseudo-função de onda. Podemos separar o pseudopotencial iônico em uma parte local (coulombiana e de longo alcance) que é independente de l e uma parte semilocal (de curto alcance) que depende de l . Reescrevendo o pseudopotencial iônico, temos:

$$V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) = V_{ion,local}^{ps}(\vec{r}) + \sum_l V_{slocal,l}(\vec{r}) \hat{P}_l, \quad (121)$$

onde $\hat{P}_l$ é um operador de projeção.

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

$$V_{slocal,l}(\vec{r}) = V_{ion,l}^{ps}(\vec{r}) - V_{ion,local}^{ps}(\vec{r}). \quad (122)$$

O termo semilocal pode ainda ser transformado em um termo não local. Para isso, utiliza-se o procedimento de Kleinman e Bylander (KB) (1982). Assim, o termo não local pode ser escrito como:

$$V_{nlocal,l}^{KB}(\vec{r}) = \frac{|V_{slocal,l}(\vec{r}) \psi_l^{ps}(\vec{r})\rangle \langle \psi_l^{ps}(\vec{r}) V_{slocal,l}(\vec{r})|}{\langle \psi_l^{ps}(\vec{r}) | V_{slocal,l}(\vec{r}) | \psi_l^{ps}(\vec{r}) \rangle} \quad (123)$$

A separação desses termos é justificada pela redução do custo computacional nos cálculos.

3.13 Propriedades Eletrônicas

3.13.1 Estrutura de bandas

Compreender o comportamento dos elétrons em sólidos é fundamental para o conhecimento dos materiais. A teoria dos elétrons pode explicar as propriedades ópticas, magnéticas, térmicas e elétricas de um material. Esse entendimento traz inúmeros benefícios para a civilização moderna. Materiais magnéticos são utilizados em geradores elétricos, motores, alto-falantes, transformadores, gravadores e fitas. As propriedades ópticas dos materiais são aplicadas em lasers, comunicações ópticas, lentes, revestimentos ópticos, coletores solares e refletores. As propriedades térmicas são altamente significativas em dispositivos de refrigeração e aquecimento, assim como em escudos térmicos para naves espaciais. Já as propriedades elétricas de um material sólido estão relacionadas à sua estrutura de bandas, permitindo classificar os materiais como condutores, isolantes ou semicondutores. A teoria quântica, que surgiu no século XX, veio para explicar melhor essas propriedades. Embora fosse necessário um esforço adicional para entender seus conceitos básicos, dominar seus princípios proporciona uma compreensão muito mais profunda das propriedades eletrônicas dos materiais. A equação de Schrödinger revela que, ao restringir o movimento dos elétrons a uma região limitada do espaço, como ocorre em um átomo, esses elétrons podem ocupar apenas estados de energia discretos. Em outras palavras, isso significa que a energia dos elétrons é quantizada (Hummel, 2000).

Os elétrons de cada átomo em um sólido estão sujeitos a interações com os átomos vizinhos. Quando aproximamos um átomo isolado de outros, os níveis de energia de cada átomo são levemente perturbados pela presença dos vizinhos, resultando em novos estados acessíveis. Isso ocorre devido ao princípio de exclusão de Pauli, que impede que dois elétrons com os mesmos números quânticos ocupem o mesmo nível de energia. Quando aproximamos um número N de átomos, as funções de onda dos elétrons começam a se sobrepor, fazendo com que cada nível de energia atômico se divida em N novos estados. Em um cristal, que contém cerca de 10^{23} átomos por cm^3 , esses níveis ficam tão próximos uns dos outros que se tornam indistinguíveis, formando um conjunto de níveis de energia praticamente contínuo, em vez dos níveis discretos encontrados em átomos isolados. A faixa de energias que os elétrons podem ter no material é chamada de banda, enquanto o conjunto de energias proibidas é chamado de gap (Ashcroft; Mermin; Oliveira, 2011; Oliveira; Jesus, 2017).

O conceito de bandas de energias é muito importante no estudo dos sólidos, visto que ele permite diferenciar os materiais em condutores, semicondutores e isolantes. A partir da estrutura de bandas de um material, podemos determinar como os elétrons se comportam dentro dele e, conseqüentemente, podemos prever suas propriedades óticas e eletrônicas. Para determinar estas propriedades as bandas de energia mais importantes são a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV). Além das bandas, o nível de Fermi

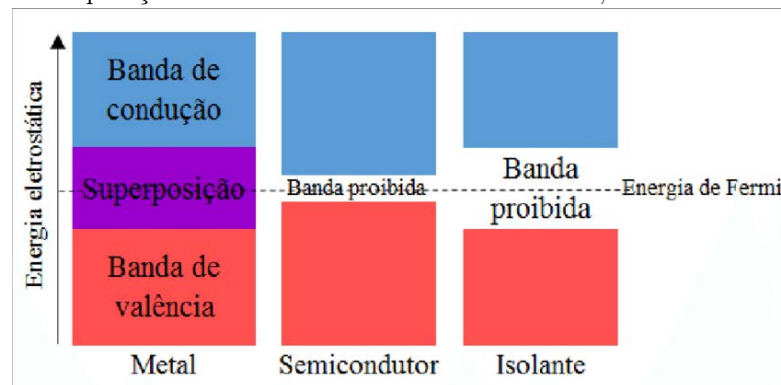
também é importante para definir as propriedades do material, onde está relacionado ao número de ocupação dos elétrons na banda, e pode ser entendido como sendo o mais alto nível de energia ocupado por um elétron a zero Kelvin.

Define-se como nível de Fermi, ou energia de Fermi (E_F), como a maior energia de ocupação de um elétron de um sólido no estado fundamental. Este conceito nos permite separar as bandas de valência, aquelas com energia menor que o nível de Fermi, das bandas de condução, aquelas que têm energia maior. Esse conceito é crucial para a classificação dos materiais quanto as suas capacidades condutoras. Vale destacar que o espaço entre as bandas de valência e de condução (bandas proibidas) é conhecido como gap de energia. O valor principal desse gap é determinado pela diferença entre a máxima energia da banda de valência e a mínima energia da banda de condução (Kittel, 2006; Krong; Penney, 1931).

Em temperatura ambiente, o nível de Fermi pode estar localizado no meio do gap, caracterizando o material como um semiconductor ou isolante, ou dentro de uma banda de energia, definindo-o como um metal. Em termos gerais, um isolante ou semiconductor é um material cuja banda de valência está completamente preenchida e cuja banda de condução está vazia no zero absoluto (Kittel, 2006; Marder, 2010).

A principal diferença entre um material isolante e um semiconductor é o valor do gap de energia. Em semicondutores, o gap de energia é geralmente menor que o do diamante ($E_g < 5,5$ eV), que é característico de um material isolante. Portanto, os materiais semicondutores possuem resistividade elétrica menor que a dos materiais isolantes. De modo geral, também podemos definir um material semiconductor como um isolante perfeito no zero absoluto. Já os metais e semimetais possuem a banda de condução parcialmente preenchida ou bandas sobrepostas, respectivamente, o que resulta em uma boa condução elétrica. A Figura 24 ilustra o comportamento de bandas nesses materiais (Calliester; Rethwisch, 2016; Kittel, 2006).

Figura 24: Comparação das bandas de materiais condutores, isolantes e semicondutores.



Fonte: Correia, Dantas e Andrade (2017).

As propriedades ópticas de um cristal estão relacionadas às transições dos elétrons entre as bandas de condução e valência (ou até mesmo estados localizados) através da

interação com fótons (absorção ou emissão). Para que essas transições ocorram, algumas regras de seleção devem ser satisfeitas. A energia e o momento angular são exemplos de grandezas que precisam ser conservadas nesse processo. Assim, para que um elétron seja transferido de uma banda para outra, é necessário que um fóton, ou outro agente externo, forneça a energia e o momento necessários (Young; Freeman, 2008).

A probabilidade de uma transição radiativa ocorrer está diretamente ligada à estrutura de bandas do material. Quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução são descritos pelo mesmo vetor de onda no espaço recíproco, dizemos que o material possui um gap direto. Nesse caso, as recombinações ópticas entre esses pontos são favorecidas, visto que o momento é automaticamente conservado ($\Delta\vec{k} = 0$). No entanto, se os extremos da banda estão em pontos distintos do espaço recíproco, dizemos que o material possui um gap indireto. Nessas condições, as transições radiativas são menos eficientes, pois necessitam da mediação por fônons para que ocorram. Isso gera perdas por energia térmica, tornando a emissão de fótons menos eficiente (Young, Freeman, 2008).

3.13.2 Densidade de estados

O confinamento de portadores de carga (elétrons ou lacunas) em uma dimensão específica causa fortes mudanças nas dispersões de energia eletrônica e densidade de estados (*Density of States* - DOS). A DOS de nanocristais confinados quanticamente possui formas características para diferentes nanomateriais dimensionais e as diferenças estão relacionadas ao grau de confinamento do elétron. A DOS descreve o número de estados de energia por unidade de volume com energia E . Suas unidades são $J^{-1}m^{-3}$ ou $eV^{-1}cm^{-3}$. Em geral, a DOS fornece informações sobre a distribuição dos estados de energia em um determinado sólido, sendo tipicamente denotada por $g(E)$. A DOS experimental de um material pode ser medida usando técnicas como espectroscopia de fotoelétrons ou espectroscopia de perda de energia de elétrons. Essas técnicas investigam a DOS, tanto vazios quanto ocupados, em torno da energia de Fermi, caracterizando uma densidade local denotada por *Density of Local States* - LDOS. No caso degenerado, a densidade dos níveis da n - ésima banda é definida por:

$$g_n(E) = \int_{ZB} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \delta(E - E_n(\vec{k})). \quad (124)$$

Aqui, a integração é realizada sobre a zona de Brillouin, e $E_n(\vec{k})$ denota a energia do elétron (ou fônon) (Ashcroft; Mermin, 1976).

A DOS representa, em um sistema, o número de estados permitidos de elétrons por intervalo de energia em cada nível de energia que pode ser ocupado. Um valor elevado de DOS significa que há muitos estados de ocupação disponíveis, enquanto um

valor de DOS nulo (zero) indica que nenhum estado de ocupação está disponível nesse nível de energia específico. Ainda temos a chamada densidade parcial eletrônica de estados (*Partial Density of States* - PDOS), que mostra a contribuição dos orbitais eletrônicos de cada átomo individualmente. Em outras palavras, é o número de estados permitidos aos elétrons por intervalo de energia em cada orbital atômico dos átomos (Moreira; Freitas; Azevedo, 2020).

3.14 Conceitos em Magnetismo

O magnetismo resulta da presença de dipolos magnéticos em materiais sólidos. Quando um material magnético é submetido a um campo magnético, os dipolos magnéticos, com seus polos sul e norte, tendem a se alinhar com o campo aplicado. Dependendo da reação dos dipolos magnéticos ao campo magnético externo, os materiais podem ser classificados como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos (Callister; Rethwisch, 2017; Marghussian, 2015).

Materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos adquirem magnetização permanente após serem submetidos a um campo externo alternado. Nos materiais ferromagnéticos, regiões onde os dipolos magnéticos estão mais alinhados na mesma direção do campo aplicado começam a se desenvolver em detrimento de outras regiões menos alinhadas quando expostas a um campo magnético externo alternado (CA). Quando o campo magnético é desligado, algumas das regiões alinhadas ainda permanecem, proporcionando uma magnetização permanente. Em materiais ferrimagnéticos, as regiões vizinhas contêm magnetização antiparalela e desigual, que não podem se compensar completamente. Assim, quando o campo externo é desconectado, uma magnetização permanece, conferindo ao material uma magnetização permanente (Marghussian, 2015).

Durante a exposição a um campo magnético alternado de alta frequência, os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos geram calor devido ao efeito de histerese. A quantidade de calor liberado é grandemente influenciada pelo tamanho das partículas e sua distribuição. Uma redução no tamanho das partículas, com uma distribuição homogênea, é preferível, já que absorvem energia de forma mais eficaz (Marghussian, 2015). À medida que a temperatura aumenta acima de 0 K, a magnetização diminui em materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos (Feng *et al.*, 2014).

Quando um núcleo de um material ferromagnético é exposto a uma densidade de fluxo magnético que varia no tempo, duas causas de perdas de potência na forma de calor ocorrem no núcleo: perdas por correntes parasitas (correntes de Foucault) e perdas por histerese. As perdas por correntes parasitas (correntes de Foucault) são correntes induzidas no material ferromagnético (núcleo) devido à ação do campo magnético variável que atravessa o núcleo, conforme a Lei de indução de Faraday. Quando o material

magnético é exposto a um campo magnético alternado, os dipolos magnéticos se esforçam para inverter sua polaridade norte-sul em cada ciclo. Esse esforço contínuo gera calor no material ferromagnético, resultando em perdas por histerese (Umans, 2014).

O mecanismo bem conhecido está relacionado à perda de calor por corrente parasita que ocorre em materiais volumosos (*bulk*). A corrente parasita pode ser induzida por um campo magnético alternado e é perpendicular ao plano de um campo aplicado. Esta corrente fluindo através do material dissipa energia conforme a perda de calor (Ng; Kumar, 2017).

No caso de materiais nanométricos, a perda de calor por corrente parasita é insignificante. Para partículas com dimensões micro/nano, o mecanismo de aquecimento dominante é a perda por histerese. Nesse caso, a geração de calor ocorre pela dissipação da energia térmica em todos os domínios magnéticos do material ferromagnético.

3.14.1 Propriedades magnéticas dos materiais

As propriedades magnéticas da matéria originam-se dos momentos magnéticos dos elétrons localizados nas camadas dos orbitais 3d incompletos dos átomos nos elementos do grupo dos metais de transição, nos orbitais 4f das terras raras, e nos elétrons desemparelhados na banda de condução. Os materiais magnéticos que exibem magnetização espontânea abaixo de uma certa temperatura crítica, definida como temperatura de Curie (T_c), são os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos (Kafrouni; Savadogo, 2016).

Materiais ferromagnéticos apresentam uma rede de ordenação magnética de momentos paralelos, enquanto os materiais ferrimagnéticos exibem duas sub-redes com diferentes momentos magnéticos alinhados antiparalelamente entre si, ou seja, existem interações de acoplamento de *spins* antiparalelos entre íons, produzindo magnetização resultante não nula.

Quando materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos são submetidos a um intenso campo magnético, pequenas regiões chamadas domínios magnéticos são estabelecidas, e os limites entre eles são conhecidos como paredes de domínio. No interior de cada domínio magnético, a magnetização (soma de todos os momentos/volumes magnéticos) tem a mesma orientação que o campo magnético aplicado quando o material apresenta uma resposta linear.

A principal característica dos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos é a existência de uma curva de histerese magnética, associada à orientação dos domínios magnéticos. Quando um campo magnético externo (H) é aplicado, os momentos magnéticos tendem a se alinhar na direção do campo magnético (Coey, 2010).

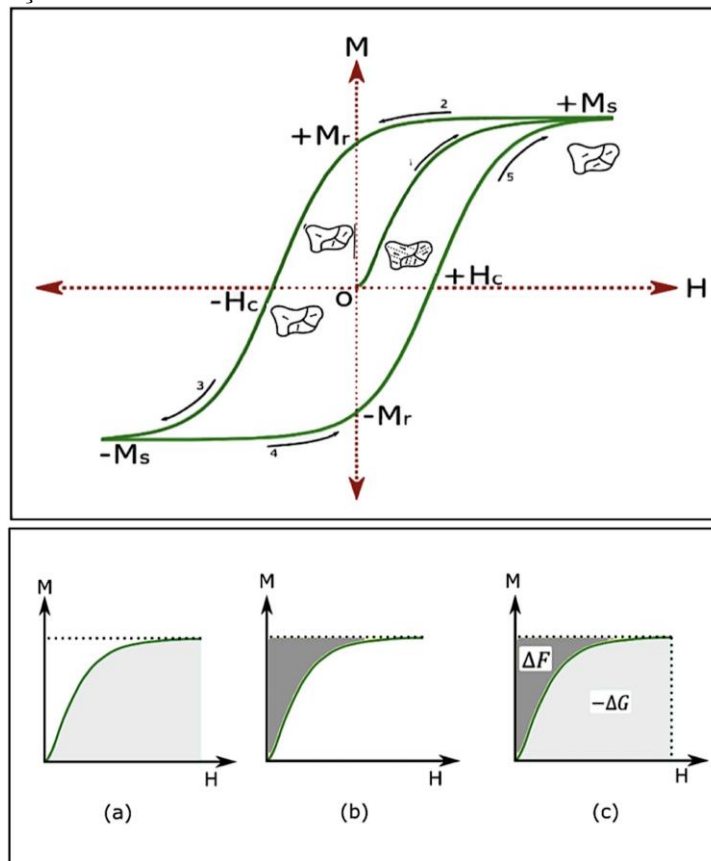
A Figura 25 mostra o comportamento de magnetização (M) em função do campo magnético aplicado, (curva $M \times H$). No início do processo a magnetização aumenta, com

o aumento do campo magnético, até um valor máximo denominado magnetização de saturação ($+M_s$) no campo de saturação (Szasz *et al.*, 2010).

Após esse processo, à medida que o campo magnético H diminui, a magnetização M também diminui, mas de forma mais lenta, até atingir um valor residual chamado de magnetização remanescente ($+M_r$), onde o campo magnético é nulo e o material ainda exibe magnetização espontânea (Weinberg, 1999).

Ao inverter a direção do campo magnético, a magnetização continua a diminuir até atingir zero. O valor específico do campo em que isso ocorre é denominado campo coercivo ($-H_c$). Se o campo continuar a aumentar na direção inversa, a magnetização atinge um mínimo, entrando em uma região de saturação negativa ($-M_s$) (Mathews *et al.*, 2013). O processo e a repetição do ciclo na direção oposta leva a uma curva fechada, que é a curva magnética de histerese.

Figura 25: Figura superior: curva de histerese; inicialmente, a amostra é exibida em um estado desmagnetizado. A magnetização aparece quando um campo magnético H imposto, modifica e eventualmente elimina a microestrutura dos domínios ferromagnéticos magnetizados em diferentes direções, para revelar a magnetização espontânea M_s . A remanência M_r que permanece quando o campo aplicado é restaurado a zero, e a coercividade H_c , que é o campo reverso necessário para reduzir a magnetização a zero, são indicados na curva. Figura inferior: (a) Perdas magnéticas devido a mudanças \magnetização e (c) Energias livres associadas às mudanças das energias de Helmholtz (F) e Gibbs (G) do processo reversível da curva de magnetização.



Fonte: Coey (2010).

A Figura 25 retrata detalhes das mudanças na energia magnética na curva de histerese. Em (a), podemos observar as perdas devido as mudanças de direção dos domínios magnéticos e (b) o trabalho associado aos processos de magnetização, e em (c) energias livres associadas a mudanças de Energias de Helmholtz (F) e Gibbs (G) do processo reversível da curva de magnetização.

A curva de histerese apresenta informações sobre as características magnéticas intrínsecas de um material, como a magnetização espontânea (Ms), que existe dentro de um domínio de um ferromagnético. Além disso, existem duas propriedades extrínsecas, a remanência (Mr) e a coercividade (Hc), que dependem de muitos fatores externos como a forma da amostra, rugosidade da superfície, defeitos microscópicos e história térmica, bem como a taxa na qual o campo é varrido para rastrear o ciclo.

3.15 Propriedades Termodinâmicas

A compreensão das propriedades termodinâmicas (ou dos potenciais termodinâmicos) dos materiais é de grande importância, pois permite avaliar como um material pode ser utilizado e se suas características são comparáveis às de outros materiais já empregados. O objetivo da pesquisa de novos materiais, ou da descoberta de propriedades adicionais de materiais já conhecidos, é demonstrar que esses materiais podem ser usados para desenvolver produtos cada vez mais eficientes.

As propriedades termodinâmicas dos materiais estão rigorosamente associados com suas propriedades vibracionais, não apenas produzindo uma direção do comportamento apresentado na rede atômica, mas também detêm informações essenciais, características importantes para possíveis aplicações tecnológicas. As contribuições vibracionais para as propriedades termodinâmicas podem ser utilizados para determinar energia (E), entropia (S), energia livre (G), entalpia (H), capacidade térmica da rede (C) em funções da temperatura.

Baseado no trabalho de Baroni *et al.* (2001), a dependência de temperatura da energia é dada por:

$$E(T) = E_{tot} + E_{zp} + \int \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1} N(\omega) d\omega, \quad (125)$$

onde E_{zp} é a energia no ponto zero, K_B é a constante de Boltzman, $\hbar$ é a constante de Planck e $N(\omega)$ é a densidade de estados de fônons. E_{zp} pode ser avaliado como:

$$E_{zp} = \frac{1}{2} \int N(\omega) \hbar\omega d\omega. \quad (126)$$

A entropia é um conceito fundamental na física, pois está relacionada à reversi-

bilidade dos processos físicos. Segundo a termodinâmica, a entropia (S) é definida pela expressão $S = dQ/T$, onde dQ representa uma pequena quantidade de calor recebida ou perdida durante uma transformação do sistema termodinâmico e T é a temperatura absoluta do sistema. De acordo com a segunda lei da termodinâmica, considerando transformações em que os estados iniciais (i) e finais (f) são de equilíbrio, é possível expressar a variação de entropia (ΔS) do sistema como:

$$\Delta S = S_f - S_i \geq \int_i^f \frac{dQ}{T}, \quad (127)$$

onde a igualdade na equação (127) representa uma transformação reversível e, a desigualdade representa uma transformação irreversível do sistema.

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

$$F = U - S \times T \quad (128)$$

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

$$S \times T = U - F \quad (129)$$

A entropia está relacionada aos microestados acessíveis ao sistema. Nesse contexto, devemos destacar a importância de analisar as propriedades dos sólidos cristalinos, por exemplo, sob uma perspectiva microscópica. Isso significa que devemos investigar essas propriedades com base nas implicações que elas têm sobre as partículas que compõem o sólido. A contribuição dada para entropia é obtida da seguinte forma:

$$S(T) \times T = K_B T \left[\int \frac{\frac{\hbar \omega}{K_B T}}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{K_B T}\right) - 1} N(\omega) d\omega - \int N(\omega) \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega}{K_B T}\right) \right] d\omega \right], \quad (130)$$

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

Outro conceito importante é a entalpia (H) que representa a quantidade máxima de energia que pode ser extraída de um sistema na forma de calor. Essa definição pode

ser obtida por:

$$H = U + pV, \quad (131)$$

em que p e V são a pressão e o volume do sistema, respectivamente. Vale notar que, como U é uma função de estado, H também será uma função de estado. A expressão utilizada para calcular a entalpia é dada por:

$$H(T) = E_{tot} + E_{zp} + \int \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1} N(\omega) d\omega, \quad (132)$$

onde E_{tot} é energia total e E_{zp} é a energia vibracional do ponto zero, K_B é a constante de Boltzman, $\hbar$ é a constante de Planck normalizada e $N(\omega)$ é densidade de fônons dos estados.

Se a energia total em consideração for a entalpia de um sistema, grandeza que busca medir não apenas a energia atrelada às partes de um sistema e à interação entre elas (a energia interna U), como também a energia atrelada ao sistema devido à relação deste com a sua vizinhança (dada geralmente pelo produto entre a pressão da vizinhança e o volume do sistema, pV), a energia livre resultante é nomeada energia livre de Gibbs (G):

$$G = H - S \times T. \quad (133)$$

A energia livre de Gibbs busca mensurar à totalidade de energia disponível à execução de trabalho “útil” apenas. A expressão para o cálculo da energia livre (G) é:

$$G(T) = E_{tot} + E_{zp} + K_B T \int N(\omega) \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) \right] d\omega. \quad (134)$$

A importância da energia livre de um sistema reside no fato de que ela pode indicar a espontaneidade das transformações que ocorrem no sistema.

A capacidade térmica (C ou capacidade calorífica) é uma propriedade capaz de apontar a aptidão da amostra em absorver calor do meio externo, ou seja, representa a quantidade de energia necessária para que haja um aumento na temperatura (Callister; Rethwisch, 2017; Padilha, 2007).

A capacidade térmica pode ser definida como a relação entre a quantidade de calor recebida pelo material (Q) e a variação de temperatura resultante (ΔT), ou seja: $C = \Delta T/Q$. E está relacionada à resistência de um material ao aumento de temperatura quando ele recebe uma determinada quantidade de calor. Depende da massa do material e é definida como calor específico. Para o caso em que a variação de temperatura tende

a zero, podemos definir a capacidade térmica a volume constante como sendo:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (135)$$

onde C_V é a capacidade térmica a volume constante, U é a quantidade de calor e T é a temperatura. De forma que o calor induzido no sistema é igual a variação da energia interna.

4 METODOLOGIA

Nosso trabalho consiste em estudar as propriedades estruturais e eletrônicas das monocamadas dos dicalcogenetos de metais de transição (TMD) de $1T' - RuWTe_2$, e $1T' - WTe_2$, através do cálculo de primeiros princípios junto com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando o software Materials Studio (BIOVIA), e a ferramenta CASTEP, para as simulações computacionais.

4.1 Software

O *Materials Studio* integra vários módulos utilizados para determinar as propriedades dos materiais estudados por meio de métodos matemáticos, abrangendo aspectos estruturais, eletrônicos, vibracionais, conformacionais e ópticos. A empresa desenvolvedora deste programa é especializada em software voltado para pesquisa em simulação molecular, bioinformática, química computacional e mecânica quântica.

Desenvolvido por *Theory of Condensed Matter Group da Cambridge University*, no Reino Unido, o programa baseia-se na DFT para simular as propriedades dos sólidos, interfaces e superfícies. Utilizando métodos de pseudopotenciais de onda plana total, ele prevê propriedades e constantes, estruturas, geometria molecular, estruturas de banda, densidade de carga, funções de onda e propriedades ópticas.

Este programa permite calcular as propriedades de uma ampla variedade de materiais, incluindo polímeros, cristais, nanotubos, cerâmicas, metais e outros.

Neste trabalho, utilizou-se o módulo CASTEP criado para análises de materiais dentro dos princípios do estado sólido, baseado na DFT e no método de pseudopotencial de onda plana, permitindo cálculos baseados em mecânica quântica para explorar as propriedades de cristais e superfícies de materiais como semicondutores, cerâmicas, metais, minerais e outros.

Através deste módulo, podemos adquirir conhecimento sobre estudos da química de superfície, propriedades estruturais, estrutura de banda, densidade de estados e propriedades ópticas (Zhang; Zhang, 2014). Além disso, o CASTEP realiza cálculos de primeiros princípios da mecânica quântica e permite calcular as propriedades vibracionais dos sólidos, como dispersão de fônons, densidade total e propriedades termodinâmicas,

utilizando a metodologia de resposta linear e executa diversas tarefas, tais como: otimização geométrica, dinâmica molecular, propriedades, cálculo de energia de ponto único, cálculo de constantes elásticas, pesquisa de estado de transição, confirmação de estado de transição. O módulo também pode se beneficiar da tarefa de “adição”, que permite retomar um trabalho finalizado para calcular propriedades que não foram determinadas na execução original.

4.2 Procedimento computacional

O arranjo atômico inicial da rede cristalina bidimensional, para as nanoestruturas monoclinicas TMDs de $1T' - RuWTe_2$, e $1T' - WTe_2$, foi obtido via dados de raios-X de Brown (1996), modelados a partir da nanoestrutura de $1T' - WTe_2$, com grupo espacial $P2_1/m$ (#11) e pontos de alta simetria especificados na primeira zona de Brillouin.

Os cálculos foram realizados via simulação computacional, no escopo do formalismo da DFT, vinculado ao código computacional CASTEP (Clark *et al.*, 2005). O funcional de troca-correlação escolhido foi o Perdew–Burke–Ernzerhof - PBE (1996) associado à aproximação do gradiente generalizado (GGA). Empregou-se uma série de critérios de convergência nos cálculos para minimizar as nanoestruturas, promovendo a interação atômica até alcançar o estado fundamental de mínima energia (Pfrommer *et al.*, 1997). A energia de corte adotada para atender aos critérios de convergência foi de 500 eV, suficiente para os cálculos das propriedades estruturais, eletrônicas e termodinâmicas. Optamos por utilizar o funcional híbrido HSE06, pois este fornece, propriedades eletrônicas excelentes, como a correção do gap de energia, além de ser computacionalmente eficiente (Hey; Scuseria; Ernzerhof, 2003; Hey; Scuseria; Ernzerhof, 2006).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Geometria de Estado Fundamental

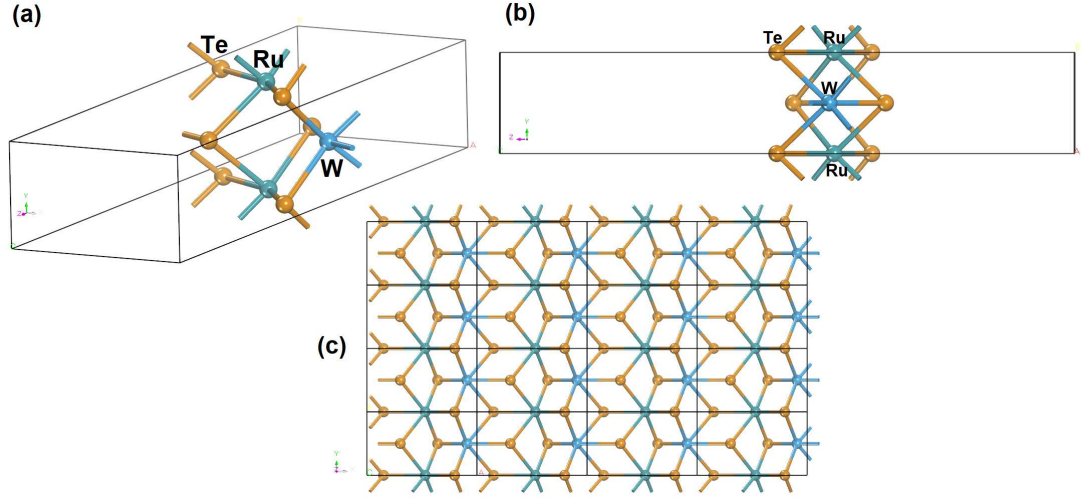
A Tabela 1 mostra os parâmetros de rede obtidos experimentalmente da célula primitiva da nanoestrutura TMD $1T' - WTe_2$ e o resultado da modelagem do TMD $1T' - RuWTe_2$. E as Figuras 26 e 27 apresentam as células primitivas das nanoestruturas dos TMDs.

Tabela 1: Parâmetros de rede para as fases monoclinicas de $1T' - RuWTe_2$, e $1T' - WTe_2$. Os comprimentos dos parâmetros de rede (a, b, c) estão em Å, volumes (V) em Å³, e os ângulos (α, β, γ) em graus.

$1T' - RuWTe_2$ / sistema cristalino Monoclínico								
Formula	Nº de átomos	Grupo pontual	Parâmetro a	Parâmetro b	Parâmetro c	Volume V	Ângulo $\alpha = \gamma$	Ângulo β
$RuWTe_4$	6	Pm (#6)	6,258Å	3,606Å	20,478Å	462,144Å ³	90°	89,71°
Pós-Cálculo/ funcional PBE								
			6,243Å (-0,23%)	3,627Å (+0,57%)	20,436Å (-0,20%)	462,852Å ³ (+0,15%)	90°	89,36° -0,39%
$1T' - WTe_2$ / sistema cristalino Monoclínico								
Formula	Nº de átomos	Grupo pontual	Parâmetro a	Parâmetro b	Parâmetro c	Volume V	Ângulo $\alpha = \gamma$	Ângulo β
W_2Te_4	6	$P2_1/m$ (#11)	6,243Å	3,420Å	19,905Å	425,133Å ³	90°	90,14°
Pós-Cálculo/ funcional PBE								
			6,259Å (+0,25%)	3,471Å (+1,46%)	19,836Å (-0,34%)	431,045Å ³ (+1,37%)	90°	89,84° -0,33%

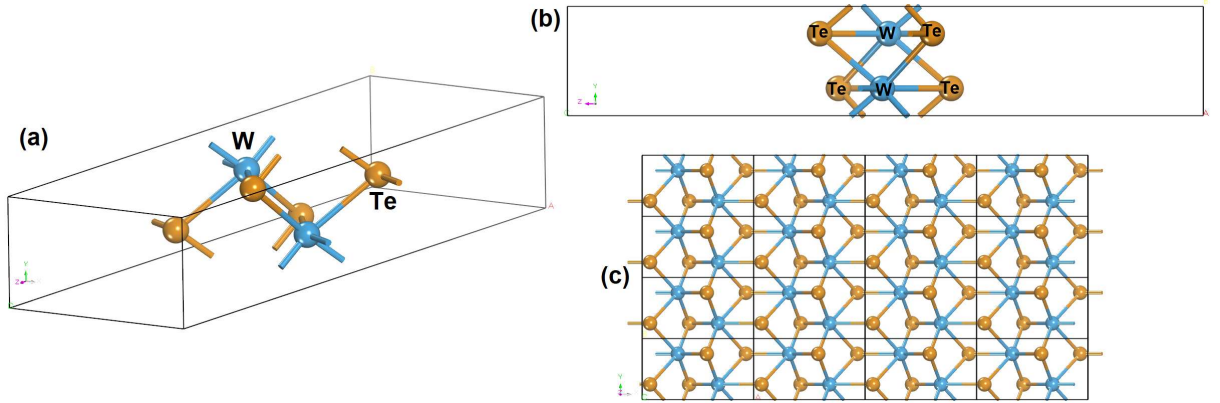
Fonte: Autoria própria (2024).

Figura 26: (a) Célula primitiva do TMD monoclínico $1T' - RuWTe_2$, (b) vista lateral da célula, e (c) replicação da célula nas direções A e B, ao longo das coordenadas x e y, respectivamente.



Fonte: Autoria própria (2024).

Figura 27: (a) Célula primitiva do TMD monoclínico $1T' - WTe_2$, (b) vista lateral da célula, e (c) replicação da célula nas direções A e B, ao longo das coordenadas x e y, respectivamente.



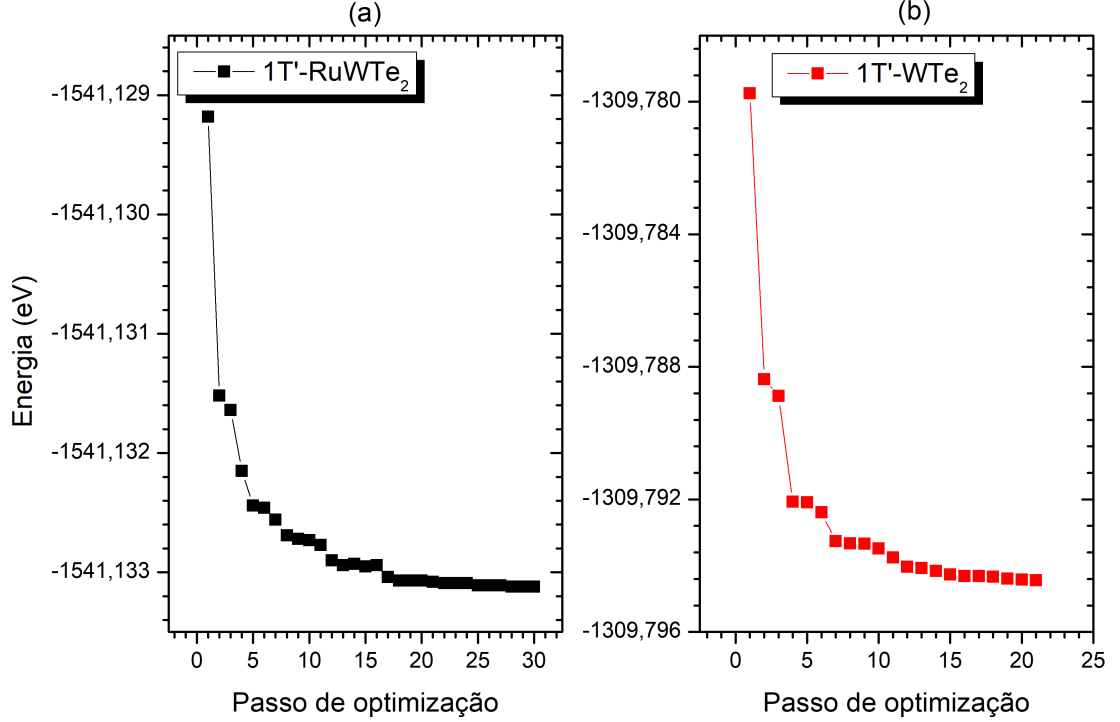
Fonte: Autoria própria (2024).

Os parâmetros de rede das nanoestruturas dos TMDs, apresentados na Tabela 1, diferenciam-se pela relação entre os parâmetros a , b , e c , que indicam o comprimento dos três eixos na rede real, enquanto os parâmetros, α , β e γ , existentes nos vértices, indicam os ângulos entre os eixos da célula. Outros parâmetros são apresentados também, tais como os números de átomos, grupos pontuais de simetria e volumes.

Na Tabela 1, observa-se a diferença entre os resultados obtidos por meio da aproximação GGA-PBE. Constata-se que para a célula $1T' - RuWTe_2$, houveram diminuições nos parâmetros a , c e ângulo β , indicados pelo sinal “-”, enquanto os parâmetros b e V aumentaram, indicados pelo sinal “+”. Porém, apesar de alguns aumentos e diminuições dos parâmetros, sejam nesta estrutura ou para o TMD $1T' - WTe_2$, todos os resultados estão dentro de uma margem aceitável de variação que não ultrapassam 1,5%.

Após os procedimentos de cálculo para a otimização de geometria, atingiu-se os estados de mínima energia para as células primitivas do TMD de $1T' - RuWTe_2$, e $1T' - WTe_2$, com valores em torno de -1.541,13 e -1.309,79 eV, respectivamente, para os critérios de convergência adotados nos cálculos (Figura 28).

Figura 28: Convergência da energia das nanoestruturas do TMD: (a) $1T' - RuWTe_2$, e (b) $1T' - WTe_2$.



Fonte: Autoria própria (2024).

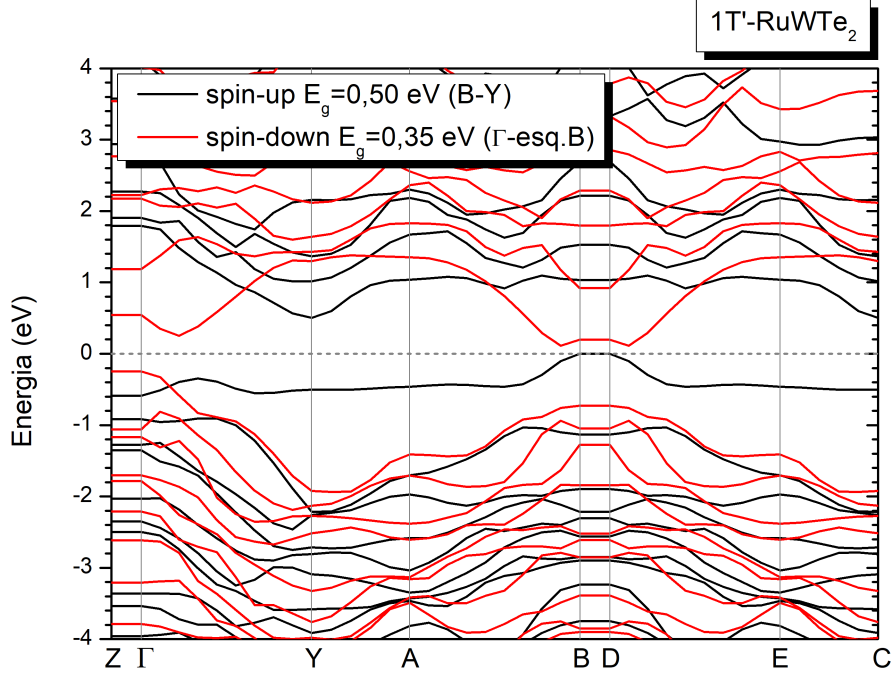
5.2 Bandas de Energia de Kohn-Sham e Propriedades Magnéticas

A proximidade dos átomos nos materiais sólidos faz com que seus elétrons gerem uma perturbação nos átomos vizinhos. Esta influência culmina na divisão do estado eletrônico em uma série de estados eletrônicos espaçados entre si formando a chamada banda de energia eletrônica. As bandas dependem da distância interatômica e, são subdivididas em: bandas de condução e bandas de valência (preenchidas de elétrons) (Ashcroft; Mermin, 2022). A estrutura de bandas eletrônicas permite a visualização da relação entre as faixas das energias permitidas e não permitidas dos elétrons em um cristal, pela determinação da magnitude do bandgap. Além disso, ela permite a caracterização da natureza da energia do bandgap do material, isto é, se ele é direto ou indireto. Essas informações são de grande relevância para a aplicação do material em dispositivos optoeletrônicos em geral.

Neste estudo, para obtenção das bandas de energia e densidades de estados adotaram-se os critérios de cálculo via simulação computacional em consonância com trabalhos anteriores (Moreira; Freitas; Azevedo, 2020; Carvalho *et al.*, 2022; Santos *et al.*, 2023; Santos *et al.*, 2023; Santos *et al.*, 2024). As Figuras 29 e 30 mostram as estruturas de bandas eletrônicas, para as nanoestruturas TMD $1T' - RuWTe_2$, e $1T' - WTe_2$, obtidas através do funcional híbrido HSE06 entre os intervalos de -4 e 4 eV ao longo dos pontos de alta simetria (Z- Γ -Y-A-B-D-E-C) na primeira zona de Brillouin para estes sistemas monoclinicos (Ashcroft, Mermin, 2022). Os pontos foram escolhidos seguindo o caminho: Z(0,000; 0,000; 0,500), Γ (0,000; 0,000; 0,000), Y(0,000; 0,500; 0,000), A(0,500; 0,500; 0,000), B(0,500; 0,000; 0,000), D(0,500; 0,000; 0,500), E(0,500; 0,500; 0,500), e C(0,000; 0,500; 0,500). Marca-se uma linha tracejada (cor cinza) em 0,0 eV ao centro das Figuras 29 e 30, demarcando o maior nível de energia nas bandas de valência (nível de Fermi) (Ashcroft, Mermin, 2022).

Considerando esse funcional híbrido HSE06, as estruturas de bandas eletrônicas apresentam bandgap indireto para a nanoestrutura TMD $1T' - RuWTe_2$ (Figura 29), com valores de 0,50, e 0,35 eV, para as bandas com spin *up* e *down*, respectivamente, com o limite superior de energia na banda de valência entre os pontos de alta simetria B, e limite inferior de energia na banda de condução no ponto Y (B $\rightarrow$ Y=0,50 eV – spin *up*); e de $\Gamma\rightarrow$ B=0,35 eV, considerando as bandas de spin *down*, preservando o caráter semicondutor dessa nanoestrutura TMD com aplicações na indústria eletroeletrônica (Santos *et al.*, 2024). Mais detalhadamente (Figura 29), a transição acontece entre um elétron com spin *up* para outro com spin *down* com um gap de 0,11 eV. O fato do bandgap do sistema ser indireto sugere que, para haver a transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução do material, além da energia mínima necessária também é preciso algo que mude o momento do elétron.

Figura 29: Estrutura de bandas de energia do TMD monoclinicos $1T' - RuWTe_2$ utilizando o funcional HSE06, com as linhas em preto representando o estado up, e as linhas em vermelho representando o estado down.

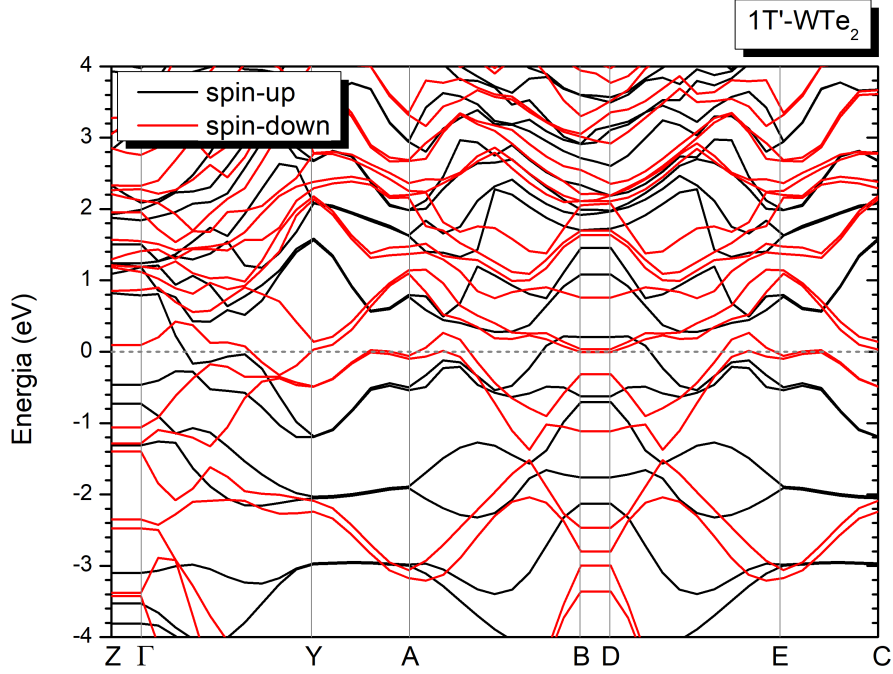


Fonte: Autoria própria (2024).

A nanoestrutura TMD $1T' - WTe_2$ não apresentou bandgap (Figura 30), seja direto ou indireto, caracterizando-se assim como um material condutor, apesar dos valores de bandgaps obtidos com a utilização da aproximação HSE06 sejam maiores que resultados obtidos com outras aproximações, conforme prevê a literatura (Santos *et al.*, 2023; Santos *et al.*, 2024).

A nanoestrutura WTe_2 na fase $1T'$ é não magnética na forma de monocamada, de acordo com alguns estudos (Santos *et al.*, 2024; Tour *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2018), mas, a substituição de um átomo de W por Ru na nanoestrutura modificou sua propriedade magnética intrínseca, devido ao desemparelhamento de spin, uma vez que o átomo substituído não têm a mesma valência na sua camada mais externa. Após os cálculos de $2 \times$ o módulo da |Densidade de spin integrada| ($4.4 \mu B$) e $2 \times$ Densidade de spin integrada ($4.0 \mu B$), obtivemos valores finitos, para o TMD $1T' - WTe_2$, que o caracteriza como um nanomaterial ferromagnético, de acordo com os dados na literatura (Clark *et al.*, 2005). Porém, para a nanoestrutura TMD $1T' - RuWTe_2$, obteve-se os valores de 2.7 e 2.0 μB para $2 \times$ |Densidade de spin integrada| e $2 \times$ Densidade de spin integrada, respectivamente, caracterizando este nanomaterial como ferromagnético, mas com a tendência de se tornar ferrimagnético. De qualquer forma, isso indica claramente que este novo material tem potencial para aplicações magnéticas.

Figura 30: Estrutura de bandas de energia do TMD monoclínico $1T' - WTe_2$ utilizando o funcional HSE06, com as linhas em preto representando o estado *up*, e as linhas em vermelho representando o estado *down*.



Fonte: Autoria própria (2024).

5.3 Densidades de Estados Parciais (PDOS)

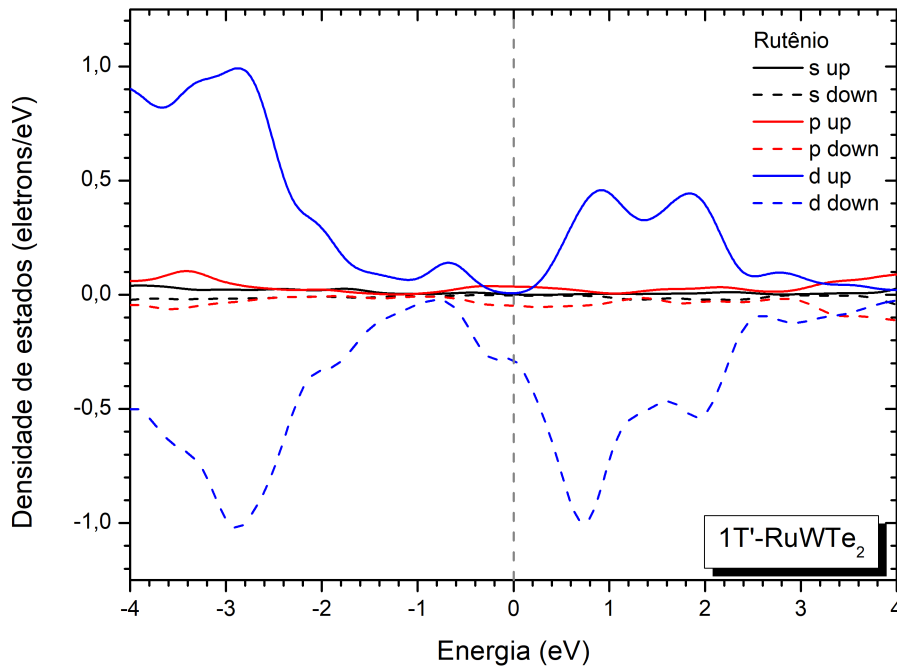
A densidade de estados parciais, conhecida pela sigla PDOS, é uma extensão do conceito de densidade de estados (DOS, *Density of States*), que se refere à quantidade de estados disponíveis para os elétrons em um sistema por unidade de energia. A densidade de estados total do sistema é alcançada por meio da contribuição dos átomos, orbitais e/ou tipos de orbitais, ao longo da PDOS (Ashcroft; Mermin, 2022). A PDOS permite uma análise mais detalhada de como diferentes tipos de átomos e/ou orbitais contribuem para as propriedades eletrônicas do material. Em um sistema mais complexo, como uma liga metálica ou um material semiconductor, a PDOS ajuda a identificar quais átomos ou orbitais específicos são responsáveis pelas características eletrônicas do material.

O cálculo da PDOS é realizado através do método computacional baseado na teoria DFT, em que se resolvem as equações de Schrödinger para os elétrons em um potencial periódico, obtendo os níveis de energia permitidos e as funções de onda associadas (Moreira; Freitas; Azevedo, 2020; Ashcroft, Mermin, 2022).

A Figura 31 apresenta a PDOS relacionada ao átomo de Rutênio (Ru) vinculado à nanoestrutura TMD $1T' - RuWTe_2$, utilizando o funcional híbrido HSE06, no intervalo de -4,0 a 4,0 eV, próximo ao nível de Fermi, com diferença entre os estados com projeção *up*

($\uparrow$) e *down* ($\downarrow$) relativamente simétricos. Inicialmente, observa-se as maiores contribuições dos orbitais $4d^7$, para o átomo metal de transição Rutênio (Ru), no topo da banda de valência e na faixa mínima (entre 0,0 e 2,0 eV) das bandas de condução, com contribuição bem significativa, responsável pelo caráter semicondutor deste TMD.

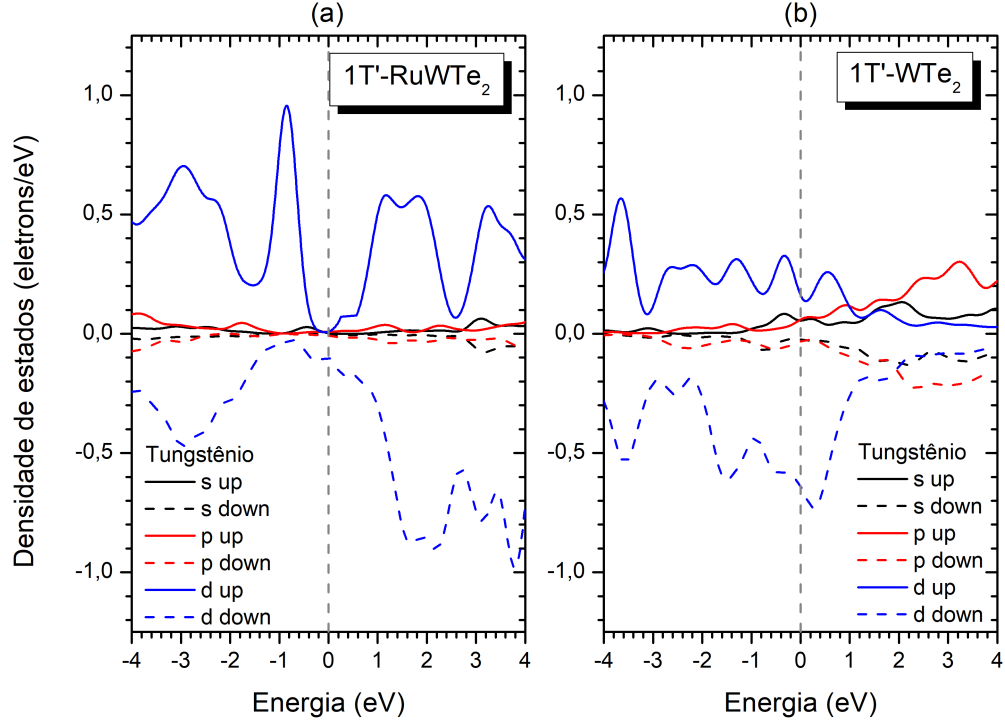
Figura 31: Densidades de estados parciais (PDOS), com diferença entre os estados com projeção *up* ($\uparrow$) e *down* ($\downarrow$), para o átomo de Rutênio (Ru), que constitui o TMD $1T' - RuWTe_2$, utilizando o funcional híbrido HSE06.



Fonte: Autoria própria (2024).

A Figura 32 apresenta as PDOS para o átomo de Tungstênio (W), com diferença entre os estados com projeção *up* ($\uparrow$) e *down* ($\downarrow$) relativamente simétricos, que constitui os TMDs (a) $1T' - RuWTe_2$ e (b) $1T' - WTe_2$, utilizando o funcional híbrido HSE06, no intervalo de -4,0 a 4,0 eV, próximo ao nível de Fermi (0,0 eV). Observa-se maiores contribuições dos orbitais $5d^4$, tanto nas bandas de valência (-4,0 a 0,0 eV) quanto nas bandas de condução (0,0 a +4,0 eV), nas quais essas contribuições reforçam os caráter semicondutor do TMD $1T' - RuWTe_2$, enquanto que a intensidade das contribuições do orbital $5d^4$ diminui em decorrência dos aumentos de intensidades/contribuições dos orbitais *s* e *p* relacionados ao átomo de Tungstênio (W) para o TMD $1T' - WTe_2$, culminando em uma característica diferente, ou seja, configurando o caráter metálico (condutor) para este segundo TMD, Figura 32(b).

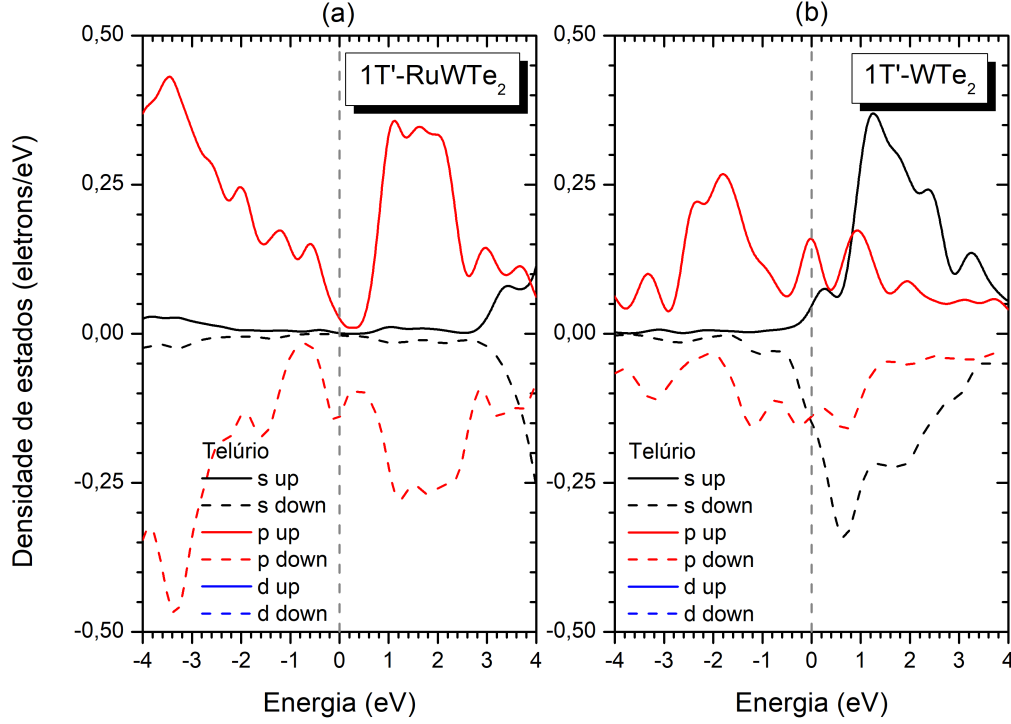
Figura 32: Densidades de estados parciais (PDOS), com diferença entre os estados com projeção *up* ($\uparrow$) e *down* ($\downarrow$), para o átomo de Tungstênio (W), que constitui os TMDs (a) $1T'-RuWTe_2$ e (b) $1T'-WTe_2$, utilizando o funcional híbrido HSE06.



Fonte: Autoria própria (2024).

Na Figura 33, observa-se contribuições principalmente originadas dos orbitais $5p^4$ referentes ao átomo calcogênio de Telúrio (Te), com menores intensidades em comparação aos orbitais $4d^7$ e $5d^4$, de Ru e W respectivamente, mas que contribuem para o caráter semicondutor do TMD $1T'-RuWTe_2$, enquanto que na Figura 33(b) verifica-se o aumento das contribuições dos orbitais $5s^2$ do Te, reforçando o caráter condutor do TMD $1T'-WTe_2$. Assim, a PDOS ajuda a identificar quais os orbitais específicos são responsáveis pelas características eletrônicas dos TMDs $1T'-RuWTe_2$ (semicondutor) e $1T'-WTe_2$ (condutor).

Figura 33: Densidades de estados parciais (PDOS), com diferença entre os estados com projeção *up* ($\uparrow$) e *down* ($\downarrow$), para o átomo de Telúrio (Te), que constitui os TMDs (a) $1T' - RuWTe_2$ e (b) $1T' - WTe_2$, utilizando o funcional híbrido HSE06.



Fonte: Autoria própria (2024).

5.4 Propriedades Termodinâmicas

5.4.1 Potenciais termodinâmicos

As grandezas fundamentais na termodinâmica, chamados potenciais termodinâmicos, simplificam a descrição e a análise dos sistemas em equilíbrio. Os potenciais têm como objetivo antecipar uma orientação dos processos espontâneos e estabelecer o equilíbrio em diferentes condições de temperatura e pressão. Os potenciais tratados neste estudo são: entalpia, energia livre de Gibbs e entropia (Ashcroft; Mermin, 2022).

A entalpia (H) é definida pela Equação (136), particularmente útil para processos a pressão constante, onde U é a energia interna, microscópica contida no sistema, P é a pressão, e V o volume do sistema. O cálculo da entalpia justifica-se porque em processos isobáricos, a variação da entalpia é igual ao calor trocado com o ambiente ($dH = d'Q$) (Ashcroft, Mermin, 2022).

$$H = U + pV. \quad (136)$$

A energia livre de Gibbs (G) é útil para processos isotérmicos ($T = cte.$) e isobáricos ($P = cte.$), definida como:

$$G = H - TS = U + pV - TS. \quad (137)$$

Em nosso estudo, estamos interessados na variação de G , que determina a espontaneidade dos processos isotérmicos e isobáricos. Assim, um processo termodinâmico será espontâneo se a sua variação de G for negativa (ΔG), conforme a Equação (138), onde ΔH é a variação de entalpia, T refere-se a temperatura e ΔS é a variação de entropia:

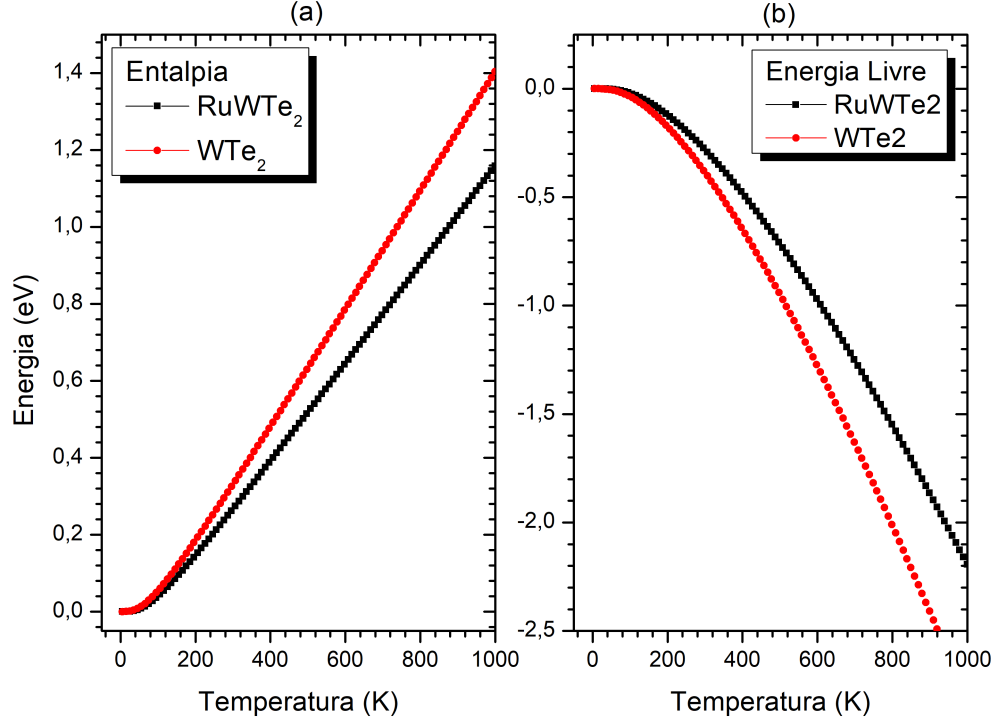
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (138)$$

Se $\Delta G < 0$, o processo é espontâneo, e se $\Delta G = 0$, o sistema estará em equilíbrio.

Por meio da teoria DFT estimou-se a entalpia das nanoestruturas do TMD $1T' - WTe_2$ e $1T' - RuWTe_2$ (Figura 34) medindo a energia máxima do sistema passível de remoção na forma de calor, na faixa de 0 a 1000 K. Como pode ser visto na Figura 34(a), o TMD $1T' - WTe_2$ alcançou valores energia pouco mais elevado que o TMD $1T' - RuWTe_2$, ambos mostraram com um comportamento quase linear em função da temperatura. Na Figura 34(b), pode-se observar a diminuição da energia de Gibbs com o aumento da temperatura, principalmente para o $1T' - WTe_2$, e que próximo a 950 K os TMDs apresentam valores negativos para energia de Gibbs, confirmando a espontaneidade para as reações químicas, logo a análise da energia de Gibbs é importante para possível síntese dos materiais em laboratório.

A temperatura vezes a entropia, $T \times \text{Entropia}$ (Figura 35a), mede a quantidade de energia que não está disponível para a realização deste trabalho, sendo a ordem de intensidade como função da temperatura: $1T' - WTe_2 > 1T' - RuWTe_2$.

Figura 34: (a) Entalpia (eV), (b) energia livre de Gibbs (eV), em função da temperatura (K) das nanoestruturas monoclinicas (1T') dos TMDs $1T' - RuWTe_2$ (linha em preto), e $1T' - WTe_2$ (linha em vermelho), utilizando o funcional GGA-PBE.

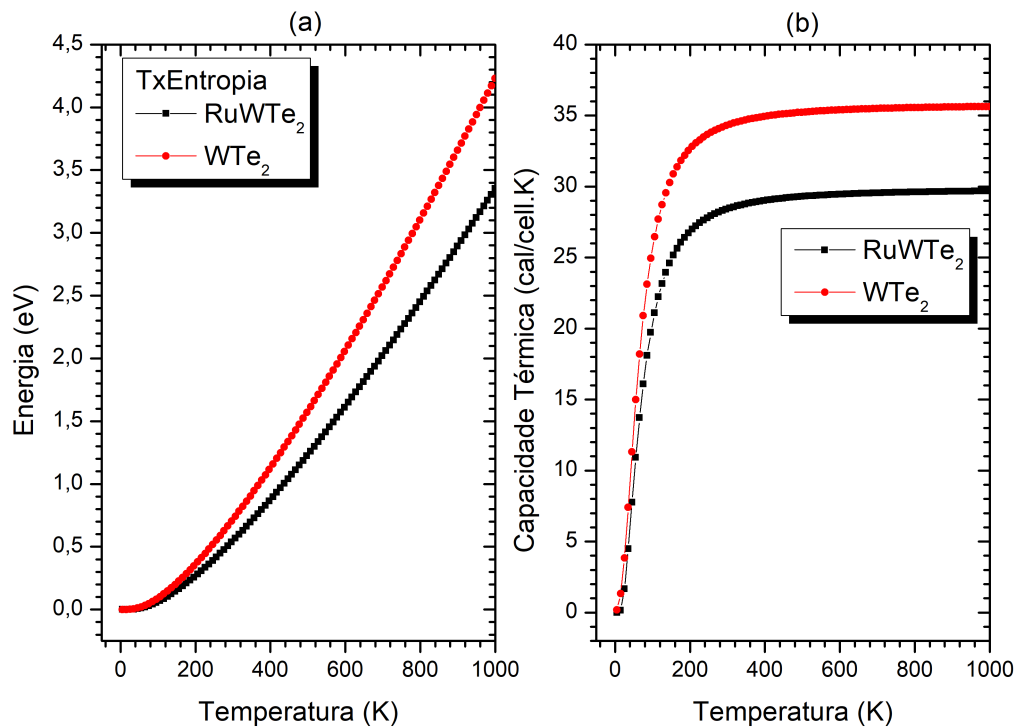


Fonte: Autoria própria (2024).

5.4.2 Capacidade térmica

A capacidade térmica (capacidade calorífica), é a propriedade física que indica a quantidade de calor necessário para alterar a temperatura do material. Neste trabalho foi calculada a capacidade térmica a volume constante (C_V), ou seja, nenhum trabalho de expansão é realizado, e toda a energia fornecida ao sistema aumenta sua temperatura (Ashcroft, Mermin, 2022). A Figura 35(a) mostra a $(\Delta S \times T)$, e indica a quantidade de energia que não está disponível para realização de trabalho. Como pode ser observado na Figura 35(a), a medida que a temperatura aumenta a entropia aumenta, e que acima de 200 K a variação é proporcional ao aumento da temperatura para as duas nanoestruturas de TMDs. Pode ser visto ainda que, o TMD $1T' - WTe_2$ possui uma entropia maior ($\sim 4,3$ eV) que $1T' - RuWTe_2$ ($\sim 3,4$ eV). A Figura 35(b) apresenta a (C_V) em função da temperatura, e indica se o material possui habilidade de absorver calor de sua vizinhança externa. Como pode ser verificada na Fig. 35(b), o TMD $1T' - WTe_2$ absorve calor mais rapidamente (linha em vermelho), que o TMD $1T' - RuWTe_2$, atingindo uma (C_V) de ~ 36 cal/cell.K, enquanto o TMD $1T' - RuWTe_2$ (linha em preto) alcança um valor próximo a 30 cal/cell.K.

Figura 35: (a) $T \times \text{Entropia}$ (eV), e (b) capacidade térmica (cal/cell.K) em função da temperatura (K) das nanoestruturas monoclinicas $1T' - RuWTe_2$ (linha em preto), e $1T' - WTe_2$ (linha em vermelho), utilizando o funcional GGA-PBE.



Fonte: Autoria própria (2024).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após modelagem computacional usando o formalismo da DFT da geometria das nanoestruturas, parâmetros de rede, estruturas de bandas de energia, densidades de estados, entalpia, entropia, energia livre e capacidade térmica para os TMDs monoclinicos $1T' - RuWTe_2$, e $1T' - WTe_2$ concluiu-se que:

1. As nanoestruturas apresentaram pequenas variações em seus parâmetros de rede, porém dentro limite aceitável dado na literatura ($< 10\%$);
2. O TMD $1T' - RuWTe_2$ mostrou ser um material semiconductor, com característica ferromagnética com tendência ao ferrimagnetismo;
3. Os TMDs estudados podem ser sintetizados, e que TMD $1T' - WTe_2$ necessita de mais energia térmica no processo de formação do que $1T' - RuWTe_2$;
4. Que os TMDs podem ser aplicados na indústria de dispositivos optoeletrônicos e térmicos;
5. Que as características apresentadas dos TMDs monoclinicos $1T' - RuWTe_2$ e $1T' - WTe_2$, podem servir de base para uma melhor compreensão das propriedades desses materiais, assim como para futuras aplicações.
6. Embora este seja um estudo teórico, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) apresentou resultados satisfatórios, o que sustenta a afirmação de que este estudo contribui para uma compreensão aprimorada dos TMDs estudados.

REFÊRENCIAS

Abdullahi, Yusuf Zuntu. Electronic and magnetic properties of RuO_2 monolayer: DFT+U investigation. Computational Condensed Matter, v. 29, p. e00614, 2021.

Abergel, D. S. L.; Russell, A.; Fal'ko, V. I. Visibility of Graphene Flakes on a Dielectric Substrate; Appl. Phys. Lett; 91, 63125 (2007).

Acerce, M., Voiry, D. & Chhowalla, M. Metallic 1T phase MoS_2 nanosheets as supercapacitor electrode materials. Nature nanotechnology 10, 313 (2015).

Adamo, C.; Barone, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. The Journal of Chemical Physics, v. 110, n. 13, p. 6158-6170, 1999.

Ahmad, S.; Mukherjee, S. A comparative study of electronic properties of bulk MoS_2 and its monolayer using dft technique: Application of mechanical strain on MoS_2 monolayer. Graphene, v. 03, p. 52–59, 01 2014.

Allen, M. J. Honeycomb carbon: A review of graphene. Science Direct, v. 48, 2010.

Anasori, B.; Lukatskaya, M. R.; Gogotsi, Y. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. Nature Reviews Materials 2, 16098 (2017).

Andreoni, W. The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials; Springer, 23, 448 (2000).

Antônio, Sebastião. “Intel forges ahead to 10 nm, will move away from silicon at 7 nm”. Arstechnica, 2015. Disponível em: <https://arstechnica.com/gadgets/2015/02/intel-forges-ahead-to-10nm-will-move-away-from-silicon-at-7nm/>. Acesso em fevereiro de 2024.

Ares, P.; Palacios, J. J.; Abellán, G.; Gómez-Herrero, J.; Za mora, F. Recent progress on antimonene: a new bidimensional material. Advanced Materials, 30(2):1703771, 2018.

Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. Solid state physics. Cengage Learning, 2022.

Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. et al. Solid state physics [by] Neil W. Ashcroftv. 239.[and] N. David Mermin. [S.l.]: New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976.

Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. Física do Estado sólido. [S.l.]: Cengage, 2011.

Ashcroft, N.; Mermin, N.; Oliveira, M. D. Física do Estado Sólido. Cengage do brasil, 2011. ISBN 9788522109029.

- Ataca, C.; Sahin, H.; Ciraci, S. Stable, single-layer MX_2 transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 116, n. 16, p. 8983–8999, 2012.
- Atkins, P.; Friedman, R. *Molecular Quantum Mechanics*. 4. ed. Oxford; New York: Oxford University Press Inc., 2005.
- Avouris, Phaedon; Xia, Fengnian. Graphene applications in electronics and photonics. *Mrs Bulletin*, 37(12):1225–1234, 2012.
- Baccaro, A. L. B.; Gutz, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. *Quim. Nova*, [s. l.], v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018.
- Bachelet, G. B.; Hamann, D. R.; Schlüter, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, v. 26, n. 8, p. 4199–4228, 1982.
- Bag, A.; Lee, N. E. Gas sensing with heterostructures based on two-dimensional nanostructured materials: a review. *Journal of Materials Chemistry C*. 7. 43. 13367. 2019.
- Banerjee, A. et al. Proximate Kitaev quantum spin liquid behaviour in a honeycomb magnet. *Nature materials* 15, 733 (2016). 4.
- Bansil, A.; Lin, H.; Das, T. Colloquium: Topological band theory. *Rev. Mod. Phys.* 88, 021004 (2016). 4.
- Barboza, A. P. M.; Gomes, A. P.; Archanjo, B. S.; Araujo, P. T.; Jorio, A.; Ferlauto, A. S.; Mazzoni, M. S. C.; Chacham, H.; Neves, B. R. A. Deformation induced semiconductor metal transition in single wall carbon nanotubes probed by electric force microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 100:256804, Jun 2008.
- Baroni, S.; De Gironcoli, S.; Dal Corso, A.; Giannozzi, P. Phonons and related Crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, v. 73, n. 2, p. 515–562, 2001. ISSN 00346861.
- Barth, U. V.; Hedin, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Physics*, IOP Publishing, v. 5, n. 13, p. *Journal of Physics C: Solid State* 1629–1642, jul 1972.
- Baym, G. *Lectures on quantum mechanics*. [S.l.]: CRC Press, 2018.
- Becke, A. D. “A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, 1993.
- Becke, A. D. Density-fnnctional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988. ISSN 00219606.
- Bernardi, M.; Palummo, M.; Grossman, J. C. Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 13, n. 8, p. 3664–3670, aug 2013.

- Bhimanapati, G. R.; Lin, Z.; Meunier, V.; Jung, Y.; Cha, J.; Das, S.; Liang, L. (2015). Recent advances in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS Nano*, 9(12), 11509-11539.
- Blake, P.; Hill, E. W.; Castro Neto, A. H.; Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Yang, R.; Booth, T. J.; Geim, A. K. Making graphene visible; *Appl. Phys. Lett.* 91, 063124 (2007).
- Bletskan, D. I., Vakulchak, V. V., Kabatsii, V. M. Electronic structure of sodium thiogermanate. *Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials*, v. 5, n. 02, p. 31, 2015.
- Bolotin, K. et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, Elsevier BV, v. 146, n. 9-10, p. 351–355, jun 2008.
- Bopp, F. W. *Found. Phys.* 51, 15 (2021).
- Borelli, E.; Conceição, M.H. Nanotecnologia: inovação e sustentabilidade. *Revista Internacional de Gestão Científica e Turismo*, v. 1, pg. 422–440, 2023.
- Born, M.; Huang, K. *Dynamical Theory of Crystal Lattice*. Oxford University Press, N. Y. Apêndice VII. (1954).
- Born, M.; Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* 389, 457 (1927).
- Bouroushian, M. *Electrochemistry of metal chalcogenides*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010.
- Brown, Bruce E. The crystal structures of WTe_2 and high-temperature $MoTe_2$. *Acta Crystallographica*, v. 20, n. 2, p. 268-274, 1966.
- Burke, K. Perspective on density functional theory. *The Journal of chemical physics*, v. 136, n. 15, p. 150901, 2012.
- Bylander, D. M.; Kleinman, L. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, v. 48, n. 20, p. 1425–1428, 1982.
- Cai, H.; Guo, Y.; Gao, H.; Guo, W. Tribo-Piezoelectricity in Janus Transition Metal Dichalcogenide Bilayers: A First-Principles Study. *Nano Energy*, Amsterdã, v. 56, p. 33–39, feb 2019.
- Cai, Zhengyang; Liu, Bilu; Zou, Xiaolong; Cheng, Hui-Ming. Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures. *Chemical reviews*, 118(13): 6091–6133, 2018.
- Callister Jr, William, D.; Rethwisch, David G. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. 882 p.
- Callister, Jr.; William, D.; Rethwisch, D. G. *Ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada*. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

- Cao, Changhong; Sun, Yu; Filleter, Tobin. Characterizing mechanical behavior of atomically thin films: A review. *Journal of Materials Research*, 29 (3): 338–347, 2014.
- Capelle, K. *Braz. J. Phys.* 36, 4A (2008).
- Capelle, Klaus. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36(4A):1318–1343, 2006.
- Carvalho, R. C., Mendonça, M. E. V., Tavares, M. S., Moreira, E., Azevedo, D. L. Optoelectronic and thermodynamic properties, infrared and Raman spectra of NbO_2 and Nb_2O_5 from DFT formalism. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 163, p. 110549, 2022.
- Ceperley, D. M.; Alder, D. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letter*, 45:566.1980.
- Chang, G. et al. Topological Hopf and Chain Link Semimetal States and Their Application to CO_2MnGa . *Phys. Rev. Lett.* 119, 156401 (2017).
- Chen, C.; Kim, Heung-Sik; Admasu, Alemayehu. S; Cheong, Sang-Wook; Haule, Kristjan; Vanderbilt, David; Wu, Weida. Trimer bonding states on the surface of the transition-metal dichalcogenide $TaTe_2$. *Phys. Rev. B*, 98:195423, Nov 2018.
- Chen, J., Wang, B. & Hu, Y. An existence criterion for low-dimensional materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 107, 451–468 (2017).
- Cheng, J., Wang, C., Zou, X. & Liao, L. Recent Advances in Optoelectronic Devices Based on 2D Materials and Their Heterostructures. *Advanced Optical Materials* 0, 1800441 (2018).
- Cheng, R.; Jiang, S.; Chen, Y.; Liu, Y.; Weiss, N.; Cheng, H.-C.; Wu, H.; Huang, Y.; Duan, X. Few-layer molybdenum disulfide transistors and circuits for high-speed flexible electronics. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–9, 2014.
- Chhowalla, M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, v. 5, n. 4, p. 263, 2013.
- Chi, Z. H.; Zhao, X. M.; Zhang, H.; Goncharov, A.F.; Lobanov, S.S.; Kagayama, T.; Sakata, M.; Chen, X.-J. Pressure-Induced Metallization of Molybdenum Disulfide. *Phys. Rev. Lett.* 2014, 113, 036802.
- Chia, X.; Pumera, M. Layered transition metal dichalcogenide electrochemistry: Journey across the periodic table. *Chemical Society Reviews*, Londres, v. 47, n. 15, p. 5602–5613, 2018.
- Choi, C. L.; Feng, J.; Li, Y.; Wu, J.; Zak, A.; Tenne, R.; Dai, H. WS_2 Nanoflakes from Nanotubes for Electrocatalysis. *Nano Research*, Berlim, v. 6, n. 12, p. 921–928, oct 2013.
- Choi, W.; Choudhary, N.; Han, G. H.; Park, J.; Akinwande, D.; Lee, Y. H. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, Elsevier, v. 20, n. 3, p. 116–130, 2017.

Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I., Refson, K., Payne, M. C. First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials*, v. 220, n. 5-6, p. 567-570, 2005.

Clayman, B.; Frindt, R. "The superconducting energy gap of $NbSe_2$ ", *Solid State Communications*, vol. 9, no. 22, pp. 1881-1884, 1971.

Coey, J.M. *Magnetism and magnetic materials*, 2010, Cambridge Univ. Press.

Coleman, J. N.; Lotya, M.; O'Neill, A.; Bergin, S. D.; King, P. J.; Khan, U.; Young, K.; Gaucher, A.; De, S.; Smith, R. J.; Shvets, I. V.; Arora, S. K.; Stanton, G.; Kim, H.-Y.; Lee, K.; Kim, G. T.; Duesberg, G. S.; Hallam, T.; Boland, J. J.; Wang, J. J.; Donegan, J. F.; Grunlan, J. C.; Moriarty, G.; Shmeliov, A.; Nicholls, R. J.; Perkins, J. M.; Grieveson, E. M.; Theuwissen, K.; McComb, D. W.; Nellist, P. D.; Nicolosi, V. "Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials," *Science*, vol. 331, no. 6017, pp. 568–571, 2011.

Combes, Jean-Michel; Duclos, Pierre; Seiler, Ruedi. The born-oppenheimer approximation. In *Rigorous atomic and molecular physics*, pages 185–213. Springer, 1981.

Cong, C. et al. Synthesis and optical properties of large-area single-crystalline 2D semiconductor WS_2 monolayer from chemical vapor deposition. *Advanced Optical Materials*, v. 2, n. 2, p. 131–136, 2014. ISSN 21951071.

Correia, E. de S.; Dantas, J. de M.; De Andrade, J. E. Considerações acerca dos conceitos de condutores, isolantes e semicondutores nos livros de Ensino Médio sob um olhar da teoria de bandas de energia. *Scientia Plena*, v. 13, n. 1, 2017.

Coutinho, S. S. Estudo de Primeiros Princípios Bundles de Nanotubo de Nitreto de Boro sob pressão hidrostática. 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís - MA.

Coutinho, S.; Tavares, M.; Barboza, C.; Frazão, N.; Moreira, E.; Azevedo, D. L. 3R and 2H polytypes of MoS_2 : DFT and DFPT calculations of structural, optoelectronic, vibrational and thermodynamic properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 111, p. 25–33, 2017.

Cui, P.; Choi, J.H.; Chen, W.; Zeng, J.; Shih, C.-K.; Li, Z.; Zhang, Z. Contrasting Structural Reconstructions, Electronic Properties, and Magnetic Orderings along Different Edges of Zigzag Transition Metal Dichalcogenide Nanoribbons. *Nano Letters*, Washington D.C., v. 17, n. 2, p. 1097–1101, jan 2017.

Da Li, G.; Pan, T.H. Chen, G.S.; Lin, Y.; Mao, M.; Yan, G. Effect of Mn–Zn ferrite on apatite–wollastonite glass-ceramic (A–W GC), *Biomed. Mater.* 4 (4) (2009) 045001.

Dantas, M. A. et al. Electronic, magnetic and optical properties of penta- BN_2 nanoribbons: A first principles study. *Computational Materials Science*, v. 190, n. January, p. 1–7, 2021. ISSN 09270256.

Das, S.; Pandey, D.; Thomas, J.; Roy, T. The Role of Graphene and Other 2D Materials in Solar Photovoltaics. *Advanced Materials* 0, 1802722 (2018).

Dawson, W.; Bullett, D. "Electronic structure and crystallography of $MoTe_2$ and WTe_2 ," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 20, no. 36, p. 6159, 1987.

Dean, C. R.; Young, A. F.; Meric, I.; Lee, C.; Wang, L.; Sorgenfrei, S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kim, P.; Shepard, K. L.; Hone, J. "Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics," *Nature Nanotechnology*, vol. 5, pp. 722–726, 2010.

Dicke, R. H. and Wittke, J. P., *Introduction to quantum mechanics*. (Addison-Wesley Publishing Company, Reading, 1973).

Ding, Y.; Wang, Y.; Ni, J.; Shi, L.; Shi, S.; Tang, W. "First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX_2 ($M = Mo, Nb, W, Ta$; $X = S, Se, Te$) monolayers," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, no. 11, pp. 2254–2260, 2011.

Dionísio, Paulo Henrique. *Física Quântica: de sua pré-história à discussão sobre o seu conteúdo essencial*. São Leopoldo/RS, 2004. n^o 22. 32 p.

Dong, R.; Kuljanishvili, I. Review Article: Progress in fabrication of transition metal dichalcogenides heterostructure systems. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, v. 35, n. 3, p. 15, 2017. ISSN 2166-2746.

Dong, Zuoyuan; Xu, Hejun; Liang, Fang; Luo, Chen; Wang, Chaolun; Cao, Zi-Yu; Chen, Xiao-Jia; Zhang, Jian; Wu, Xing. Raman Characterization on Two-Dimensional Materials-Based Thermoelectricity. *Molecules* (Basel, Switzerland), v. 24, n. 1, p. 88, 2018.

Dresselhaus, M. S.; Chen, G.; Tang, M. Y.; Yang, R. G.; Lee, H.; Wang, D. Z.; Gogna, P. (2007). New directions for dimensional thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 19(8), 1043-1053.

Du, Z.; Yang, S.; Li, S.; Lou, J.; Zhang, S.; Wang, S.; Li, B.; Gong, Y.; Song, L.; Zou, X.; Ajayan, P. M. Conversion of non-van der Waals solids to 2D transition-metal chalcogenides. *Nature*, Berlin, v. 577, n. 7791, p. 492–496, Jan. 2020.

Duarte, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. *Química Nova*, v. 24, n. 4, p. 501–508, 2001. ISSN 01004042.

Eda, Goki; Fujita, Takeshi; Yamaguchi, Hisato; Voiry, Damien; Chen, Mingwei; Chhowalla, Manish. Coherent atomic and electronic heterostructures of single-layer MoS_2 . *ACS Nano*, 6(8): 731–7317, 2012. PMID: 22799455.

Edvinsson, T. (2018). Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-one-and zero-dimensional nanostructures. *Royal Society Open Science*, 5(9), 180387.

Eftekhari, A. Molybdenum diselenide ($MoSe_2$) for energy storage, catalysis, and optoelectronics. *Applied Materials Today*, v. 8, p. 1, 2017.

Eisberg, R.; Resnick, R. Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partícula. 1° ed.; Rio de Janeiro: Campus, 1979.

Eisberg, Robert; Resnick, Robert. Física quântica - átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas. Edição 9 ed. 1994.

Engel, E.; Dreizler, R. M. Density Functional Theory. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. (2011).

Esters, M.; Hennig, R. G.; Johnson, D. C. Dynamic instabilities in strongly correlated VSe_2 monolayers and bilayers. *Phys. Rev. B*, 96:235147, Dec 2017.

Fan, Guilan; Xu, Wence; Li, Jinhan; Ni, Youxuan; Yu, Meng; Liu, Fangming; Cheng, Fangyi. Enhancing electrocatalytic nitrogen reduction on few-layer antimonene in an aqueous potassium sulfate electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(32):13629–13639, 2022.

Fazzio, A.; Watari, K. Introdução a teoria de grupos aplicada em moléculas e sólidos. UFSM, 2a ed., 2009.

Fechine, Pierre Basílio Almeida. Avanços no Desenvolvimento de Nanomateriais, 2020. ISBN: 978-65-991493-7-5

Feng, Baojie; Zhang, Jin; Zhong, Qing; Li, Wenbin; Li, Shuai; Li, Hui; Cheng, Peng; Meng, Sheng; Chen, Lan; Wu, Kehui. Experimental realization of two-dimensional boron sheets. *Nature chemistry*, 8(6):563–568, 2016.

Feng, H. L.; Arai M.; Matsushita Y.; Tsujimoto Y.; Guo Y.; Sathish C.I.; Wang X.; Yuan Y. H.; Tanaka M.; Yamaura K. High-temperature ferrimagnetism driven by lattice distortion in double perovskite Ca_2FeOsO_6 , *J. Am. Chem. Soc.* 136 (9) (2014) 3326–3329.1.

Fermi, E. A statistical method for determining some properties of the atom. I. *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti*, v. 6, n. December, p. 602–607, 1927. ISSN 0001-4435.

Fernandes, Marcelo et al. Propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais de materiais 2d nano-estruturados. 2014.

Fetter, A. L.; Walecka, J. D. Quantum Theory of Many-Particle Systems (McGraw-Hill Book Company - New York, 1971).

Fisher, W. G.; Sienko, M. “Stoichiometry, structure, and physical properties of niobium disulfide,” *Inorganic Chemistry*, vol. 19, no. 1, pp. 39-43, 1980.

Fivaz, R.; Mooser, E. Mobility of charge carriers in semiconducting layer structures. *Physical Review, APS*, v. 163, n. 3, p. 743, 1967.

Francis, S. A.; Velazquez, J. M.; Ferrer, I. M.; Torelli, D. A.; Guevarra, D.; McDowell, M. T.; Sun, K.; Zhou, X.; Saadi, F. H.; John, J.; Richter, M. H.; Hyler, F. P.; Papadantonakis, K. M.; Brunschwig, B. S.; Lewis, N. S. Reduction of Aqueous CO_2 to 1-Propanol at MoS_2 Electrodes. *Chemistry of Materials*, Washington D.C., v. 30, n. 15, p. 4902–4908, jun 2018.

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.

Frindt, R. Single crystals of MoS_2 several molecular layers thick. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 37, n. 4, p. 1928–1929, 1966.

Garcia, J. H., Vila, M., Cummings, A. W. & Roche, S. Spin transport in graphene/transition metal dichalcogenide heterostructures. *Chemical Society Reviews* 47, 3359–3379 (2018).

Garcia, J. H.; Cummings, A. W.; Roche, S. Spin hall effect and weak antilocalization in graphene/transition metal dichalcogenide heterostructures. *Nano Letters*, Washington D.C., v. 17, n. 8, p. 5078–5083, jul 2017.

Geim, A. K., Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature materials*, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.

Geim, A. K.; Grigorieva, I. V. “Van der waals heterostructures,” *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–425, 2013.

Geim, A. K.; MacDonald, A. H. Graphene: Exploring Carbon Flatland; *Phys. Today*, 60, 35 (2007).

Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. In *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*, pages 11–19. World Scientific 2010.

Gibney, E. “The super materials that could trump graphene,” *Nature*, vol. 522, no. 7556, pp. 274–276, 2015.

Gohardani, O.; Elola, M. C.; Elizetxea, C. Potential and prospective implementation of carbon nanotubes on next generation aircraft and space vehicles: A review of current and expected applications in aerospace sciences. *Progress in Aerospace Sciences*, 70:42–68, 2014. ISSN 03760421.

Golden, J. et al. Rhenium variations in molybdenite (MoS_2): Evidence for progressive subsurface oxidation. *Earth and Planetary Science Letters*, Elsevier, v. 366, p. 1–5, 2013.

Goli, Pradyumna; Khan, Javed; Wickramaratne, Darshana; Lake, K. Roger; Balandin, A. Alexander. Charge density waves in exfoliated films of van der waals materials: Evolution of raman spectrum in time. *Nano Letters*, 12(11):5941–5945, 2012. PMID: 23092208.

- Gordon, R. A.; Yang, D.; Crozier, E. D.; Jiang, D. T.; Frindt, R. F. Structures of exfoliated single layers of WS_2 , MoS_2 and $MoSe_2$ in aqueous suspension. *Physical Review B*. 65. 12. 125407. 2002.
- Grayfer, E. D.; Kozlova, M. N.; Fedorov, V. E. Colloidal 2D nanosheets of MoS_2 and other transition metal dichalcogenides through liquid-phase exfoliation. *Advances in Colloid and Interface Science*, [s. l.], v. 245, n. April, p. 40–61, 2017.
- Griffiths, David P. *Mecânica Quântica*, 2e, São Paulo: Editora Pearson, 2011.
- Güller, F.; Vildosola, V. L.; Llois, A. M. Spin density wave instabilities in the NbS_2 monolayer. *Phys. Rev. B*, 93:094434, Mar 2016.
- Guo, Y.; Sun, D.; Ouyang, B.; Raja, A.; Song, J.; Heinz, T. F.; Brus, L. E. “Probing the dynamics of the metallic-to-semiconducting structural phase transformation in MoS_2 crystals,” *Nano Letters*, vol. 15, no. 8, pp. 5081–5088, 2015.
- Gusakova, J.; Wang, X.; Shiau, L. L.; Krivosheeva, A.; Shaposhnikov, V.; Borisenko, V.; Gusakov, V.; Tay, B. K. Electronic properties of bulk and monolayer tmcds: theoretical study within dft framework (gvj-2e method). *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 214, n. 12, p. 1700218, 2017.
- Gutiérrez, H. R. et al. Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS_2 monolayers. *Nano Letters*, v. 13, n. 8, p. 3447–3454, 2013. ISSN 15306984.
- Han, G. H.; Duong, D. L.; Keum, D. H.; Yun, S. J.; Lee, Y. H. van der waals metallic transition metal dichalcogenides. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 118, n. 13, p. 6297–6336, 2018.
- Han, S. A.; Bhatia, R.; Kim, S.-W. “Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides,” *Nano Converg.*, vol. 2, no. 1, p. 17, 2015.
- Han, W. Perspectives for spintronics in 2D materials. *APL Materials* 4, 032401 (2016). 2.
- Harris, J. Adiabatic-connection approach to kohn-sham theory. *Physical Review A*, 29:1648–1659, 1984.
- Helmenstine, Anne Marie, Ph.D. “Transition Metals and the Properties of the Element Group.” ThoughtCo, 2019. Disponível em: [thoughtco.com/transition-metals-606664](https://www.thoughtco.com/transition-metals-606664). Acesso em: 27 de março 2024.
- Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. “Erratum: “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential” [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)],” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 21, p. 219906, 2006.
- Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. “Hybrid functionals based on a screened coulomb potential,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 18, pp. 8207–8215, 2003.

- Hill, E. W.; Vijayaraghavan, A.; Novoselov, K. "Graphene sensors," *IEEE Sensors Journal*, vol. 11, pp. 3161–3170, Dec 2011.
- Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review, APS*, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- Hu, Z.; Wu, Z.; Han, C.; He, J.; Ni, Z.; Chen, W. Two-dimensional transition metal dichalcogenides: interface and defect engineering. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 47, n. 9, p. 3100–3128, 2018.
- Huang, W.; Luo, X.; Gan, C.K.; Quek, S.Y.; Liang, G. Theoretical study of thermoelectric properties of few-layer MoS_2 and WSe_2 . *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 10866–108674.
- Huang, X.; Zeng, Z.; Zhang, H. Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 5, p. 1934, 2013.
- Hua-Qiang, Wu; Chang-Yang, Linghu; Hong-Ming, Lu; He, Qian. Graphene applications in electronic and optoelectronic devices and circuits. *Chinese Physics B*, 22(9):098106, 2013.
- Hummel, R. E. *Electronic Properties of Materials*. 3rd. ed. Springer, 2000. 3–4 p. ISBN 038795144X, 9780387951447.
- Huo, N.; Yang, Y.; Li, J. Optoelectronics based on 2D TMDs and heterostructures. *Journal of Semiconductors*, IOP Publishing, v. 38, n. 3, p. 031002, mar 2017.
- Iadonisi, G.; Cantele, G.; Chiofalo, M. L. *Introduction to Solid State Physics and Crystalline Nanostructures*. Estados Unidos: Springer-Verlag, 2014.
- Iqbal, A. A.; Sakib, N.; Iqbal, A. P.; Nuruzzaman, D. M. (2020). Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications. *Materialia*, 100815.
- Iqbal, M. Z. et al. Graphene spin valve: An angle sensor. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier BV, v. 432, p. 135–139, jun 2017.
- Jacobi, M. M. O admirável mundo nano: Nanociência e nanotecnologia. *Organometallics*. 15. 9. 2923. 2014.
- Jain, Anubhav; Hautier, Geoffroy; Moore, Charles J.; Ong, Shyue Ping; Fischer, Christopher. C.; Mueller, Tim; Persson, Kristin A.; Ceder, Gerbrand. A high-throughput infrastructure for density functional theory calculations. *Computational materials science*, v. 50, n. 8, p. 2295–2310, 2011.
- Jariwala, D.; Sangwan, V. K.; Lauhon, L. J.; Marks, T. J.; Hersam, M. C. "Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides," *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp. 1102–20, 2014.

Jeong, Hyun; Oh, Min Hye; Bang, Seungho; Jeong, Jun Hyeon; An, Sung-Jin; Han, Hee Gang; Kim, Hyun; Yun, Joon Seok; Kim, Kang Ki; Park, Cheol Jin; Lee, Hee Young; Lerondel, Gilles; Jeong, Seok Mun. Metal–insulator–semiconductor diode consisting of two dimensional nanomaterials. *Nano Letters*, 16(3):1858–1862, 2016. PMID: 26886870.

Ji, Jianping; Song, Xiufeng; Liu, Jizi; Yan, Zhong; Huo, Chengxue; Zhang, Shengli; Su, Meng; Liao, Lei; Wang, Wenhui; Ni, Zhenhua. et al. Two-dimensional antimonene single crystals grown by Van der waals epitaxy. *Nature communications*, 7(1):1–9, 2016.

Jiao, Y.; Hafez, A. M.; Cao, D.; Mukhopadhyay, A.; Ma, Y.; Zhu, H. Metallic MoS_2 for high performance energy storage and energy conversion. *Small*, Hoboken, v. 14, n. 36, p. 1800640, jul 2018.

Jin, Qiu; Liu, Ning; Chen, Biaohua; Mei, Donghai. Mechanisms of semiconducting 2H to metallic 1T phase transition in two-dimensional MoS_2 nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(49):28215–28224, 2018.

Joensen, P.; Frindt, R.; Morrison, S. R. Single-layer MoS_2 . *Materials research bulletin*, Elsevier, v. 21, n. 4, p. 457–461, 1986.

Johari, Priya; Shenoy, B. Vivek. Tunable dielectric properties of transition metal di chalcogenides. *ACS Nano*, 5(7):5903–5908, 2011. PMID: 21707067.

Kadantsev, E. S.; Hawrylak, P. Electronic structure of a single MoS_2 monolayer. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 152, n. 10, p. 909–913, 2012.

Kafrouni, L., Savadogo, O. Recent progress on magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia, *Prog. Biomater.* 2016, 5, 147-60, Springer, Berlin.

Kassal, P.; Steinberg, M. D.; Steinberg, I. M. Wireless chemical sensors and biosensors: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 266, p. 228–245, 2018.

Katsnelson, M. I. Graphene: Carbon in Two Dimensions; *Materials today*, 10 20 (2007).

Katzke, H.; Tolédano, P.; Depmeier, W. Phase transitions between polytypes and intralayer superstructures in transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, APS, v. 69, n. 13, p. 134111, 2004.

Kebede, M. A.; Imae, T. (2019). Low-Dimensional Nanomaterials. In *Advanced Supramolecular Nanoarchitectonics* (pp. 3-16).

Khan, K. et al. Recent advances in two-dimensional materials and their nanocomposites in sustainable energy conversion applications, *Nanoscale*, 11, 21622, 2019.

Khan, K. et al. Recent developments in emerging two-dimensional materials and their applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 8, 387, 2020.

Kittel, C. Introdução à Física do Estado Sólido. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2000.

Kittel, C. Introdução à Física do Estado Solido. LTC, 2006. ISBN 9788521615057.

Koch, W.; Holthausen, M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2nd ed., 2001.

Kohanoff, J. Electronic structure calculations for solids and molecules. Cambridge University Press, New York, 2006.

Kohn, W. Nobel lecture: electronic structure of matter-wave functions and density functionals. Reviews of Modern Physics, v.7 1, n. 5, p.1253-1266, 1999.

Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. Density functional theory of electronic structure. Chemistry, ACS Publications, v. 100, n. 31, p. 12974–12980, 1996. The Journal of Physical.

Kohn, W.; Sham, L. Self-consistent equation sincluding exchange and cor-relation effects. Physical Review, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.

Kolobov, A. V.; Tominaga, J. Chalcogenides: metastability and phase change phenomena, vol. 164. Springer Science & Business Media, 2012.

Kolobov, A. V.; Tominaga, J. Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides. Springer International, 2016. ISBN 978-3-319-31450-1.

Koshkaki, Saeed. An overview of Density-Functional-Theory (DFT) for students. 2015.

Kosyachenko, L. A. (Ed.). (2015). Solar Cells: New Approaches and Reviews.

Kovalchuk, N. M.; Starov, V. M. Aggregation in colloidal suspensions: Effect of colloidal forces and hydrodynamic interactions. Advances in Colloid and Interface Science 99, 179, 2012.

Kreis, C.; Werth, S.; Adelung, R.; Kipp, L.; Skibowski, M.; Krasovskii, E. E.; Schattke, W. Valence and conduction band states of HfS_2 : from bulk to a single layer. Phys. Rev. B, 68:235331, Dec 2003.

Kretschmer, S.; Komsa, H.P.; Boggild, P.; Krashennnikov, A. V. Structural transformations in two-dimensional transition-metal dichalcogenide MoS_2 under an electron beam: Insights from first-principles calculations. The Journal of Physical Chemistry Letters, Washington D.C., v. 8, n. 13, p. 3061–3067, jun 2017.

Krishnan, U.; Kaur, M.; Singh, K.; Kumar, M.; Kumar, A. A synoptic review of MoS_2 : Synthesis to applications. Superlattices and Microstructures. 128. 274. 2019.

Kronig, R. de L.; Penney, W. G. Quantum mechanics of electrons in Crystal lattices. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, v. 130, n. 814, p. 499-513, 1931.

Krukau, A. V.; Vydrov, O. A.; Izmaylov, A. F.; Scuseria, G. E. "Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals," The Journal of Chemical Physics, vol. 125, p. 224106, Dec. 2006.

- Kuc, A.; Heine, T. The electronic structure calculations of two-dimensional transition-metal dichalcogenides in the presence of external electric and magnetic fields. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 9, p. 2603–2614, 2015. ISSN 14604744.
- Kuc, A.; Zibouche, N.; Heine, T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS_2 . *Physical Review B*. 83. 24. 245213. 2011.
- Kumar, A.; Ahluwalia, P. A first principle comparative study of electronic and optical properties of 1H- MoS_2 and 2H- MoS_2 . *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 135, n. 2-3, p. 755–761, 2012.
- Kumar, A.; Ahluwalia, P. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H- MX_2 (M=Mo, W; X=S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors. *The European Physical Journal B*, Springer, v. 85, n. 6, p. 1–7, 2012.
- Kumar, R.; Goel, N.; Hojamberdiev, M.; Kumara, M. Transition metal dichalcogenides-based flexible gas sensors. *Sensors and Actuators. A, Physical*, v. 303, n. 111875, p. 111875, 2020.
- Lalmi, B. et al. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Applied Physics Letters*, v. 97, n. 22, p. 2010–2012, 2010. ISSN 00036951.
- Lancellotti, L.; Polichetti, T.; Ricciardella, F.; Tari, O.; Gnanapragasam, S.; Daliento, S.; Di Francia, G. Graphene applications in schottky barrier solar cells. *Thin Solid Films*, 522:390–394, 2012.
- Landau, L. D.; Lifshitz, E. M. *Statistical Physics*, volume 5 (Pergamon, Oxford, 1980). ISBN: 978-0-750-63372-7.
- Late, D. J.; Rout, C. S.; Chakravarty, D.; Ratha, S. “Emerging Energy Applications of Two - Dimensional Layered Materials,” 2015.
- Laue M., F. W.; Knipping. Interference effects with röntgen rays. *Bavarian Academy of Sciences*, v. 1, n. 1, 1912.
- Lee, C. H.; Silva, E. C.; Calderin, L.; Nguyen, M. A. T.; Hollander, M. J.; Bersch, B.; Mallouk, T. E.; Robinson, J. A. “Tungsten Ditelluride: a layered semimetal,” *Scientific Reports*, vol. 5, p. 10013, 2015.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988. ISSN 01490370.
- Leroux, M.; Errea, I.; Le Tacon, M.; Souliou, S.-M.; Garbarino, G.; Cario, L.; Bosak, A.; Mauri, F.; Calandra, M.; Rodiere, P. “Strong anharmonicity induces quantum melting of charge density wave in 2H-NbS under pressure,” *Physical Review B*, e2 vol. 92, no. 14, p. 140303, 2015.
- Levy, M.; Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* 48 (1993) 11638.

Li, H. et al. Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS_2 and WSe_2 Nanosheets. *Accounts of Chemical Research*, v. 47, n. 4, p. 1067, 2014.

Li, X.; Zhu, H. “Two-dimensional MoS_2 : Properties, preparation, and applications,” *Journal of Materiomics*, vol. 1, no. 1, pp. 33 – 44, 2015.

Li, Xiaoyin; Zhang, Shunhong; Wang, Qian. Topological insulating states in 2D transition metal dichalcogenides induced by defects and strain. *Nanoscale*, 9:562–569, 2017.

Li, Xuesong; Magnuson, W. Carl; Venugopal, Archana; An, Jinho; Suk, JiWon; Han, Boyang; Borysiak, Mark; Cai, Weiwei; Velamakanni, Aruna; Zhu, Yanwu. et al. Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process. *Nano letters*, 10(11):4328–4334, 2010.

Li, Y. et al. A review on morphology engineering for highly efficient and stable hybrid perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 6, p. 12842–12875, 2018.

Lieb, E. H. *Density Functional Methods in Physics*; Springer Lecture Notes in Physics 620, (2003).

Lin, Y. C.; Dumcenco, D. O.; Huang, Y. S.; Suenaga, K. Atomic Mechanism of the Semiconducting-to-Metallic Phase Transition in Single-Layered MoS_2 . *Nature Nanotechnology*, Berlin, v. 9, n. 5, p. 391–396, apr 2014.

Lin, Y.-M.; Valdes-Garcia, A.; Han, S.-J.; Farmer, D. B.; Meric, I.; Sun, Y.; Wu, Y.; Dimitrakopoulos, C.; Grill, A.; Avouris, P.; Jenkins, K. A. “Wafer-scale graphene integrated circuit,” *Science*, vol. 332, no. 6035, pp. 1294–1297, 2011.

Lin, Yung-Chang; Dumcenco, O. Dumitru; Huang, Ying-Sheng; Suenaga, Kazu. Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered MoS_2 . *Nature Nanotechnology*, 9:391 EP –, Apr 2014. Article.

Lindgren, Ingvar; Morrison, John. *Atomic many-body theory*, volume 3. Springer Science & Business Media, 2012.

Liu, H.; Neal, A. T.; Zhu, Z.; Luo, Z.; Xu, X.; Tománek, D.; Ye, P. D. Phosphorene: An unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*, Washington D.C., v. 8, n. 4, p. 4033–4041, Mar. 2014.

Liu, X., Ma, T., Pinna, N. & Zhang, J. Two-Dimensional Nanostructured Materials for Gas Sensing. *Advanced Functional Materials* 27, 1702168 (2017).

Lopes, D. D. Calcogênio; Manual da química. Disponível em: <https://www.manualdaquimica.com/quimica-geral/calcoenios.htm>. Acesso em 26 de março de 2024.

Lopez-Sanchez, O.; Lembke, D.; Kayci, M.; Radenovic, A.; Kis, A. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS_2 . *Nat. Nanotechnol.* 2013, 8, 497–501.

- Lu, Xin et al. Strain-induced two-dimensional topological insulators in monolayer $1T'-RuO_2$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 34, n. 47, p. 475502, 2022.
- Mak, K. F.; Lee, C.; Hone, J.; Shan, J.; Heinz, T. F. Atomically Thin MoS_2 : A New Direct-Gap Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* 105, 136805 (2010).
- Mak, K. F.; Shan, J. Photonics and Optoelectronics of 2D Semiconductor Transition Metal Dichalcogenides. *Nature Photonics*, Berlin, v. 10, n. 4, p. 216–226, apr 2016.
- Manish, C.; Shin, H. S.; Eda, G.; Li, L.-J.; Loh, K. P.; Zhang, H. “The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets,” *Nat. Chem.*, vol. 5, pp. 263–275, 2013.
- Mannix, A. J. et al. Borophene as a prototype for synthetic 2D materials development. *Nature Nanotechnology*, Springer US, v. 13, n. 6, p. 444–450, 2018. ISSN 17483395.
- Manzeli, S.; Ovchinnikov, D.; Pasquier, D.; Yazyev, O. V.; Kis, A. 2D Transition Metal Dichalcogenides. *Nature Reviews Materials*, Berlin, v. 2, n. 8, p. 17033–17047, jun 2017.
- Marder, M. P. *Condensed Matter Physics*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc, 2010.
- Marghussian, V. *Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications*, first edition. William Andrew, Oxford, 2015.
- Marion, B. M.; Hasan, N. Grafeno: inovações, aplicações e sua comercialização. *Interfaces Científicas – Exatas e Tecnológicas*, Aracaju, v. 2, n. 1, p. 29-40, 2016.
- Marques, M. A. L.; Botti, S. O que é e para que serve a Teoria dos Funcionais da Densidade. *Gazeta de física*, v. 29, n. 4, p. 10-15, 2006.
- Martin, M. Richard. *Electronic Structure*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005. Rivera, P.; Yu, H.; Seyler, K. L.; Wilson, N. P.; Yao, W.; XU, X. Interlayer Valley Excitons in Heterobilayers of Transition Metal Dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, Berlin, v. 13, n. 11, p. 1004–1015, aug 2018.
- Mas-ballesté, R. et al. 2d materials: to graphene and beyond. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 3, n. 1, p. 20–30, 2011.
- Mascarenhas, Y. P.; *Crystallography before the Discovery of X-Ray Diffraction*, *Rev. Bras. Ens. Fis.*, v. 42, e20190336, 2020.
- Mathews, L. A.; Cabarcas, S. M.; Hurt E. M. *DNA repair of cancer stem cells*, 2013, Springer.
- Mathias, A. L. R.; Moucherek, F. M. O.; Santos, W. O.; Costa, F. S.; Tavares, M. S.; Moreira, E.; Azevedo, D. L. Two-dimensional dichalcogenides of type XY_2 ($X=Mo, W$; $Y=S, Se$): A DFT study of the structural, optoelectronic, thermodynamic properties, infrared, and Raman spectra. *Journal of Materials Research*, v. 38, n. 8, p. 2072-2083, 2023.

- Mattsson, A. In pursuit of the “divine” functional. *Science*, v. 298, n.5594, p. 759, 2002.
- McNaught, A. D.; Wilkinson, A. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford. 1997.
- Melo, Celso Pinto.; Pimenta, Marcos. *Nanôciência e Nanotecnologia. Parceria Estratégica*, v. 9 n. 18 (2004).
- Mermin, N. D. & Wagner, H. Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. *Phys. Rev. Lett.* 17, 1133 (1966).
- Mermin, N. D. Crystalline Order in Two Dimensions. *Phys. Rev.* 176, 250 (1968).
- Miao, Congqin; Zheng, Churan; Liang, Owen; Xie, Ya-Hong. Chemical vapor deposition of graphene. *Physics and applications of graphene-experiments*, page 2011, 2011.
- Miessler, G. L.; Fischer, P. J.; Tarr, D. A. *Química Inorgânica*. 5^a ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014. Miro, P.; Audifred, M.; Heine, T. An atlas of two-dimensional materials. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 43, p. 6537–6554, 2014.
- Molas, M. R.; Nogajewski, K.; Slobodeniuk, A. O.; Binder, J.; Bartos, M.; Potemski, M. The optical response of monolayer, few-layer and bulk tungsten disulfide. *Nanoscale*, Londres, v. 9, n. 35, p. 13128–13141, 2017.
- Molina-Sanchez, A.; Hummer, K.; & Wirtz, L. Vibrational and optical properties of *MoS₂*: From monolayer to bulk. *Surface Science Reports*. 70. 4. 554. 2015.
- Molle, A.; Goldberger, J.; Xu, Y.; Zhang, S.-C.; Akinwande, D. Buckled two dimensional Xene sheets. *Small Methods* 2, 1700294 (2017).
- Moreira, E. Propriedades Estruturais e Optoeletrônicas dos Compostos *SrSnO₃*, *Sr.Ba_{1-x}SnO₃* e *BaSnO₃*. 2011 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN.
- 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 Letônia*, 2020. 92p.
- Morgon, N. H.; Coutinho, K. (Eds) - Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular (Livraria da Física - São Paulo/SP, 2007).
- Morgon, N. H.; Custodio, R. Teoria do funcional de densidade. *Química Nova*, v. 18, n. 1, p. 44-55, 1995.
- Mounet, N. et al. Two-dimensional materials from high-throughput computational exfoliation of experimentally known compounds. *Nature nanotechnology* 13, 246 (2018).
- Narayanan, R.; Dewan, A.; Chakraborty, D. Complimentary effects of annealing temperature on optimal tuning of functionalized carbon-v 2 o 5 hybrid nanobelts for targeted dual applications in electrochromic and supercapacitor devices. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 8596–8606, 2018.

- Nawz, T.; Safdar, A.; Hussain, M.; Lee, D. S.; Siyar, M. Graphene to advanced MoS_2 : a review of structure, synthesis, and optoelectronic device application. *Crystals*, MDPI, v. 10, n. 10, p. 902, 2020.
- Naylor, C. H.; Parkin, W. M.; Gao, Z.; Kang, H.; Noyan, M.; Wexler, R. B.; Tan, L. Z.; Kim, Y.; Kehayias, C. E.; Streller, F. et al. Large-area synthesis of high-quality monolayer $1t'$ - WTe_2 flakes. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 4, n. 2, p. 021008, 2017.
- Nazif, K. N.; Daus, A.; Hong, J.; Lee, N.; Vaziri, S.; Kumar, A.; Nitta, F.; Chen, E. M.; Kananian, S.; Islam, R.; Kim, K.-H.; Park, J.-H.; Poon, A. S. Y.; Brongersma, M. L.; Pop, E.; Saraswat, K. C. High-specific-power flexible transition metal dichalcogenide solar cells. *Nature communications*, v. 12, n. 1, 2021.
- Ng, E. Y. K.; Kumar, S. D. Physical mechanism and modeling of heat generation and transfer in magnetic fluid hyperthermia through Néelian and Brownian relaxation: a review, *Biomed. Eng. Online* 16 (1) (2017) 36.
- Niu, L. et al. Salt-Assisted High-Throughput Synthesis of Single- and Few-Layer Transition Metal Dichalcogenides and Their Application in Organic Solar Cells. *Small*, v. 10, n. 22, p. 4651, 2014.
- NobelPrize.org, “The Nobel Prize in Chemistry 1998,” acesso em: 10 de janeiro de 2024.
- Nourbakhsh, A. et al. Beyond-CMOS Technologies for Next Generation Computer Design. *Springer*, 43, 2019.
- Novoselov, K. A roadmap for graphene. *Nature*, v. 192, 2012.
- Novoselov, K. Materials in the flatland. In: *Graphene Brazil International Summit. Abstracts Book*. [S.l.: s.n.], 2019.
- Novoselov, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- Novoselov, K. S.; Colombo, L.; Gellert, P.; Schwab, M.; Kim, K. et al. A roadmap for graphene. *nature*, Nature Publishing Group, v. 490, n. 7419, p. 192–200, 2012.
- Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Moozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films; *Science* 306, 360 (2004).
- Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. Two-Dimensional Atomic Crystals, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102, 10451 (2005).
- Oliveira, Ivan S.; Jesus, V. L. B. d. *Introdução à Física do Estado Sólido*. [S.l.]: Livraria da Física, 2017. 522 p. ISBN 9788578614874.
- Omkaram, I.; Hong, Y. K.; Kim, S. (2018). *Transition Metal Dichalcogenide Photodetectors. Two-Dimensional Materials for Photodetector*.

Oughaddou, H. et al. Silicene, a promising new 2D material. *Progress in Surface Science*, Elsevier Ltd, v. 90, n. 1, p. 46–83, 2015. ISSN 00796816.

Padilha, A. F. *Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades*. 1. ed. São Paulo: Hemus, 2007.

Pan, H. Progress on the theoretical study of two-dimensional MoS_2 monolayer and nanoribbon. In: *MoS2*. [S.l.]: Springer, 2014. p. 1–35.

Parr, G. R.; Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*. New York: Oxford University Press, ISBN0-19-504279-4, p. 352, 1989.

Peng, B. et al. The electronic, optical, and thermodynamic properties of borophene from first-principles calculations. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 16, p. 3592–3598, 2016. ISSN 20507526.

Peng, Q.; Ji, W.; De, S. Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: Ab initio study. *Computational Materials Science*, Elsevier B.V., v. 56, p. 11–17, 2012. ISSN 09270256.

Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 1986.

Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996. ISSN 10797114.

Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).

Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *B, American Physical Phys. Rev. Society*, v. 54, p. 16533–16539, Dec 1996.

Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* 46 (1992-I) 6671.

Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. Rationale for mixing exact Exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, 1996.

Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, v. 45, n. 23, p. 244–249, 1992. ISSN 24699969.

Perdew, J. P.; Yue, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8800–8802, 1986. ISSN 01631829.

Perdew, J. P.; Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *B, American Physical Society, Phys. Rev.* v. 23, p. 5048–5079, May 1981.

Perdew, J.; Ruzsinszky, A.; Tao, J.; Staroverov, V.; Scuseria, G.; Csonka, G. Prescription for the design and selection of density functional approximations: more constraint satisfaction with fewer fits. *The Journal of Chemical Physics*.v.123, p. 062201, 2005.

- Perdew, P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- Pfrommer, B. G., Côté, M., Louie, S. G., Cohen, M. L. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method. *Journal of Computational Physics*, v. 131, n. 1, p. 233-240, 1997.
- Phillips, J. C.; Kleinman, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. *Phys. Rev.* 116, 287 (1959).
- Pisani, C. Quantum-Mechanical ab initio calculation of the properties of crystalline materials. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. (Ed) (1996).
- Piskunov, S. et al. Bulk properties and electronic structure of $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ perovskites: an ab initio HF/DFT study. *Computational materials science*. v. 29, p.165-178, 2004.
- Pople, J. A. Nobel Lecture: Quantum chemical models. *Physics, APS, Reviews of Modern* v. 71, n. 5, p. 1267, 1999.
- Pribiag, V. S. A twist on the majorana fermion. *Science* 357, 252–253 (2017).
- Pumera, M.; Sofre, Z.; Ambrosi, A. Layered transition metal dichalcogenides for electrochemical energy generation and storage. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 24, p. 8981, 2014.
- Quaglio, J. Deduzindo a Equação de Schrodinger Através da Analogia Óptico-Mecânica de Hamilton. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 43, 2021.
- Ranjan, Pranay et al. Borophene: New Sensation in Flatland. *Advanced Materials*, v. 32, n. 34, p. 1–13, 2020.
- Roduner, E. Size matters: Why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*, [s. l.], v. 35, n. 7, p. 583–592, 2006.
- Rossnagel, K. “On the origin of charge-density waves in select layered transition-metal dichalcogenides,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, no. 21, p. 213001, 2011.
- Saleem, Hareema; Haneef, Mobeen; Abbasi. Y. Hina. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, 204:1–7, 2018.
- Sanne, A.; Park, S.; Ghosh, R.; Yogeesh, M. N.; Liu, C.; Mathew, L.; Banerjee, S. K. (2017). Embedded gate CVD MoS_2 microwave FETs. *npj 2D Materials and Applications*, 1(1), 1-6.
- Sant, Roberto. Synchrotron x-ray exploration of growth and structure in 2D dichalcogenides. *Condensed Matter [cond-mat]*. Université Grenoble Alpes, 2019. English. NNT: 2019GREAY075.

- Santos, M. A. et al. Desenvolvimento de uma ferramenta analítica para purificação de dispersões de materiais bidimensionais (2D). Tese - Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2020.
- Santos, W. O. et al. First-Principle Study of Electronic and Vibrational Properties of Lateral Heterostructure Based on Transition Metal Dichalcogenide (TMDs). *Educação, Ciência e Saúde*, v. 7, n. 2, p. 60–72, 2020.
- Santos, W. O. Propriedades eletrônicas, ópticas e vibracionais de nanoestruturas TMDs RuX_2 ($X = S, Se \text{ e } Te$) via DFT. 68 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Campina Grande, 2021.
- Santos, W. O., Moucherek, F. M. O., Dias, A. C., Moreira, E., Azevedo, D. L. 1T'- RuO_2 monolayer: First-principles study of excitonic, optoelectronic, vibrational, and thermodynamic properties. *Journal of Materials Research*, v. 38, n. 15, p. 3677-3689, 2023.
- Santos, W. O., Moucherek, F. M. O., Dias, A. C., Moreira, E., Azevedo, D. L. Structural, optoelectronic, excitonic, vibrational, and thermodynamic properties of 1T'- OsO_2 monolayer via ab initio calculations. *Journal of Applied Physics*, v. 134, n. 7, 2023.
- Santos, W. O., Pereira, M. V. D., Frazão, N. F., Moreira, E., Azevedo, D. L. 1T' $RuWTe_2$ hybrid monolayer as a novel magnetic material: A first principles study. *Materials Today Communications*, v. 38, p. 107784, 2024.
- Savage, N. (2012). Materials science: super carbon. *Nature* 483, pp. S30 - S31.
- Schedin, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, Springer Nature, v. 6, n. 9, p. 652–655, jul 2007.
- Sedra, A. S.; Smith, K. C. Microeletrônica. 2007.
- Shao, Y.; Wang, J.; Wu, H.; Liu, J.; Aksay, I.; Lin, Y. “Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review,” *Electroanalysis*, vol. 22, no. 10, pp. 1027–1036, 2010.
- Shi, W.; Guo, Y.; Zhang, Z.; Guo, W. Flexoelectricity in monolayer transition metal dichalcogenides. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Washington D.C., n. 23, p. 6841–6846, nov 2018.
- Shim, J. et al. Electronic and optoelectronic devices based on two-dimensional materials: From fabrication to application. *Advanced Electronic Materials*, Wiley-Blackwell, v. 3, n. 4, p. 1600364, jan 2017.
- Shukla, S.; Bahar, R. *Nano, Quantum and Molecular Computing*. Kluwer Academic Publishers, Boston, (2004).
- Singh, A. K.; Mathew, K.; Zhuang, H. L.; Hennig, R. G. Computational Screening of 2D Materials for Photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Washington D.C., v. 6, n. 6, p. 1087–1098, mar 2015.

Sinnott, M. L. The principle of least nuclear motion and the theory of stereoelectronic control. volume 24 of *Advances in Physical Organic Chemistry*, pages 113 – 204. Academic Press, 1988.

Song, H. S.; Li, S. L.; Gao, L.; Xue, Y.; Ueno, K.; Tang, J.; Cheng, Y. B.; Tsukagoshi, K. “High-performance top-gated monolayer SnS₂ field-effect transistors and their integrated logic circuits,” *Nanoscale*, vol. 5, pp. 9666–9670, 2013.

Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Perdew, J. P.; Davidson, E. R.; Katriel, J. *Phys. Rev. A* 74, 044501 (2006).

Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Ashvar, C. S.; Bak, K. L.; Taylor, P. R.; Frisch, M. J. Comparison of local, nonlocal, and hybrid density functionals using vibrational absorption and circular dichroism spectroscopy. In: [s.n.], 1996. cap. 7, p. 105–113. Szasz, A.; Szasz, N.; Szasz, O. *Oncotermia: Principles and Practices*. Springer. 2010, 1, 566.

Szabo, N. S.; Ostlund, A. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover, New York, 1999).

Tang, Qing.; Zhou, Zhen. Graphene-analogous low-dimensional materials. *Progress in materials science*, 58 (8): 1244–1315, 2013.

Tang, S.; Zhang, C.; Wong, D.; Pedramrazi, Z.; Tsai, H. Z.; Jia, C.; Shen, Z. X. Quantum spin Hall state in monolayer 1T'-WTe₂. *Nature Physics*, v. 13, n. 7, p. 683–687, 2017.

Tang, X.; Du, A.; Kou, L. Gas sensing and capturing based on two-dimensional layered materials: Overview from theoretical perspective. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* 8, e1361 (2018).

Terrones, H.; Corro, E. D.; Feng, S.; Poumirol, J. M.; Rhodes, D.; Smirnov, D.; Pradhan, N. R.; Lin, Z.; Nguyen, M. A. T.; Elías, A. L.; Mallouk, T. E.; Balicas, L.; Pimenta, M. A.; Terrones, M. “New first order raman-active modes in few layered transition metal dichalcogenides,” *Scientific Reports*, vol. 4, p. 4215, Feb 2014.

Thakur, V. K. et al. Hybrid materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 24, p. 4071–4096, 2012.

Thanh, T. D.; Chuong, N. D.; Hien, H. V.; Kshetri, T.; Kim, N. H.; Lee, J. H. et al. Recent advances in two-dimensional transition metal dichalcogenides-graphene heterostructured materials for electrochemical applications. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 96, p. 51–85, 2018.

Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927. ISSN 14698064.

Tilley, R. J. D. *Cristalografia: Cristais e estruturas cristalinas*. Oficinas de textos. Rio de Janeiro, 1a ed., 2014.

- Torun, E., Sahin, H., Cahangirov, S., Rubio, A., and Peeters, F. M. Anisotropic electronic, mechanical, and optical properties of monolayer WTe_2 . *Journal of Applied Physics*, v. 119, n. 7, 2016.
- Ullrich, C. A. *Time-Dependent Density-Functional Theory Concepts and Applications*. Oxford, 2012.
- Umans, S. D. Máquinas elétricas de Fitzgerald e Kingsley [recurso eletrônico] / Stephen D. Umans; tradução: Anatólio Laschuck. -7. Ed. – Dados eletrônicos. – Porto alegre: AMGH, 2014.
- Vianna, J. D. M.; Fazzio A.; Canuto, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos* (Livraria da Física - São Paulo/SP, 2004).
- Vianna, J.; Fazzio, A.; Canuto, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2018.
- Voiry, D.; Salehi, M.; Silva, R.; Fujita, T.; Chen, M.; Asefa, T.; Shenoy, V. B.; Eda, G.; Chhowalla, M. Conducting MoS₂ Nanosheets as Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Letters*, Washington D.C., v. 13, n. 12, p. 6222–6227, nov 2013.
- Voiry, D.; Shin, H. S.; Loh, K. P.; Chhowalla, M. (2018). Low-dimensional catalysts for hydrogen evolution and CO₂ reduction. *Nature Reviews Chemistry*, 2(1), 0105.
- Wang, H.; Feng, H.; LI, J. Graphene and graphene-like layered transition metal dichalcogenides in energy conversion and storage. *Small*, Wiley Online Library, v. 10, n. 11, p. 2165–2181, 2014.
- Wang, L. et al. 2D Photovoltaic Devices: Progress and Prospects. *Small Methods* 2, 1700294 (2018). 4.
- Wang, Q. H.; Kalantar-zadeh, K.; Kis, A.; Coleman, J. N.; Strano, M. S. Electronics and Optoelectronics of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, Berlim, v. 7, n. 11, p. 699–712, nov 2012.
- Wang, R. et al. Strategies on Phase Control in Transition Metal Dichalcogenides. *Advanced Functional Materials* 0, 1802473 (2018).
- Wang, X.; Narita, A.; Müllen, K. Precision synthesis versus bulk-scale fabrication of graphenes. *Nature Reviews Chemistry*, v. 2, 2017.
- Wang, Y. et al. Monolayer $PtSe_2$, a new semiconducting transition-metal dichalcogenide, epitaxially grown by direct selenization of Pt. *Nano letters* 15, 4013–4018 (2015).
- Wang, Z.; Zhao, L.; Mak, K. F.; Shan, J. Probing the Spin-Polarized Electronic Band Structure in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides by Optical Spectroscopy. *Nano Letters*, Washington D.C., v. 17, n. 2, p. 740–746, jan 2017.
- Weinberg, R. A. *One renegade cell: how cancer begins*, 1999, Basic Books.

- Wickramaratne, D.; Zahid, F.; Lake, R. K. Electronic and thermoelectric properties of few-layer transition metal dichalcogenides. *physics, American The Journal of chemical Institute of Physics*, v. 140, n. 12, p. 124710, 2014.
- Wilson, J. A.; Yoffe, A. "The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties," *Advances in Physics*, vol. 18, no. 73, pp. 193-335, 1969.
- Wu, Q.; Song, Y. J. The environmental stability of large size and single-crystalline antimony flakes grown by chemical vapor deposition on SiO_2 substrates. *Chem. Commun.*, 54, 9671, 2018.
- Wu, S. et al. Monolayer semiconductor nanocavity lasers with ultralow thresholds. *Nature*, v. 520, n. 7545, p. 69, 2015.
- Wytych, F. Dissulfeto de Molibdênio, Um Material Multifuncional e Surpreendente. v. 25, n. 1, p. 83–88, 2002.
- Xu, F.; Zhu, B.; Cheng, B.; Yu, J.; Xu, J. 1D/2D TiO_2 / MoS_2 Hybrid Nanostructures for Enhanced Photocatalytic CO_2 Reduction. *Advanced Optical Materials*, Hoboken, v. 6, n. 23, p. 1800911, oct 2018.
- Xu, R. et al. Computational design and property predictions for two-dimensional nanostructures. *Materials Today*, v. 21, n. 4, p. 391 – 418, 2018. ISSN 1369-7021.
- Xu, S. Y. et al. Discovery of Lorentz-violating type II Weyl fermions in LaAlGe. *Science advances* 3, e1603266 (2017).
- Yang, J., Jin, Y., Xu, W., Zheng, B., Wang, R., and Xu, H. Oxidation-induced topological phase transition in monolayer $1T'-WTe_2$. *The journal of physical chemistry letters*, v. 9, n. 16, p. 4783-4788, 2018.
- Yang, S., Jiang, C.; Wei, S.-h. Gas sensing in 2D materials. *Applied Physics Reviews* 4, 021304 (2017).
- Yi, M.; Shen, Z. "A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 22, pp. 11700–11715, 2015.
- Yin, X.; Tang, C. S.; Zheng, Y.; Gao, J.; Wu, J.; Zhang, H.; Chhowalla, M.; Chen, W.; WEE, A. T. Recent developments in 2D transition metal dichalcogenides: phase transition and applications of the (quasi-) metallic phases. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, 2021.
- Yin, Y.; Han, J.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Xu, P.; Yuan, Q.; Samad, L.; Wang, X.; Wang, Y.; Zhang, Z.; Zhang, P.; Cao, X.; Song, B.; Jin, S. Contributions of phase, sulfur vacancies, and edges to the hydrogen evolution reaction catalytic activity of porous molybdenum disulfide nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, Washington D.C., v. 138, n. 25, p. 7965–7972, jun 2016.
- Yoo, E. et al. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 8, n. 8, p. 2277–2282, aug 2008.

- Yoo, Y.; Degregorio, Z. P.; Su, Y.; Koester, S. J.; Johns, J. E. In-plane 2H-1T $MoTe_2$ homojunctions synthesized by flux-controlled phase engineering. *Advanced Materials*, Hoboken, v. 29, n. 16, p. 1605461, feb 2017.
- Young, H.; Freedman, R. Física IV: Ótica e Física Moderna. [S.l.]: Pearson Addison Wesley, 2008.
- Yu, P., Lin, J., Sun, L., Le, Q. L., Yu, X., Gao, G., and Liu, Z. Metal–Semiconductor Phase-Transition in $WSe_2(1-x)Te_2$ x Monolayer. *Advanced Materials*, v. 29, n. 4, p. 1603991, 2017.
- Yu, X. et al. Self-assembled 2D WSe_2 thin films for photoelectrochemical hydrogen production. *Nature Communications*, v. 6, p. 7596, 2015.
- Yu, Y. et al. High phase-purity 1T'- MoS_2 and 1T'- $MoSe_2$ layered crystals. *Nature chemistry* 10, 638 (2018).
- Yun, W. S.; Lee, J. D. Strain-induced magnetism in single-layer MoS_2 : Origin and manipulation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(5):2822–2827, 2015.
- Zarbin, A. J. Química de (nano) materiais. *Química Nova*. 30. 6. 1469. 2007.
- Zhang, H. Ultrathin two-dimensional nanomaterials. *ACS nano*, ACS Publications, v. 9, n. 10, p. 9451–9469, 2015.
- Zhang, H.; Chhowalla, M.; Liu, Z. 2D nanomaterials: Graphene and transition metal dichalcogenides. *Chem. Soc. Rev.* 2018, 47, 3015–3017.
- Zhang, K. et al. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): Synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 46, p. 11992–12022, 2017. ISSN 20507526.
- Zhang, S.; Zhou, W.; Ma, Y.; Ji, J.; Cai, B.; Yang, S. A.; Zhu, Z.; Chen, Z.; Zeng, H. Antimonene oxides: emerging tunable direct bandgap semiconductor and novel topological insulator. *Nano letters*, 17(6):3434– 3440, 2017.
- Zhang, Y. et al. Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial $MoSe_2$. *Nature Nanotechnology*, v. 9, n. 2, p. 111–115, 2014.
- Zhang, Y.; Zhang, J. First principles study of structural and thermodynamic properties of zirconia. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd., v. 1, n. 1, p. 44–54, 2014. ISSN 22147853.
- Zhao, W. et al. Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS_2 and WSe_2 . *ACS Nano*, v. 7, n. 1, p. 791–797, 2013. PMID: 23256505.
- Zhao, X.; Ning, S.; Fu, W.; Pennycook, S. J.; Loh, K. P. Differentiating polymorphs in molybdenum disulfide via electron microscopy. *Advanced Materials*. 30. 47. 1802397. 2018.

Zhao, Y. S., Fu, H., Peng, A., Ma, Y., Xiao, D., & Yao, J. (2008). Low-dimensional nanomaterials based on small organic molecules: preparation and optoelectronic properties. *Advanced Materials*, 20(15), 2859-2876.

Zhou, X. et al. 2D Layered Material-Based van der Waals Heterostructures for Optoelectronics. *Adv. Funct. Mater.* 28, 1706587 (2018).

Zhou, Yungang; Wang, Zhiguo; Yang, Ping; Zu, Xiaotao; Yang, Li; Sun, Xin; Gao, Fei. Tensile strain switched ferromagnetism in layered Nbs_2 and $Nbse_2$. *ACS Nano*, 6(11):9727–9736, 2012. PMID: 23057936.

Zhu, W.; Low, T.; Wang, H.; Ye, P.; Duan, X. “Nanoscale electronic devices based on transition metal dichalcogenides,” *2D Materials*, vol. 6, p. 032004, jun 2019.

Zulfiqar, M., Zhao, Y., Li, G., Li, Z., and Ni, J. Intrinsic thermal conductivities of monolayer transition metal dichalcogenides MX_2 (M= Mo, W; X= S, Se, Te). *Scientific Reports*, v. 9, n. 1, p. 4571, 2019.

APÊNDICE

A Trabalho da Dissertação

Nessa seção apresento o artigo principal da dissertação que foi publicado na revista “*Materials Communication Today*”. Sob o título: *1T'-RuWTe₂ hybrid monolayer as a novel magnetic material: A first principles study*.



1T'-RuWTe₂ hybrid monolayer as a novel magnetic material: A first principles study

W.O. Santos^a, M.V.D. Pereira^b, N.F. Frazão^c, E. Moreira^{b,d,*}, D.L. Azevedo^e

^a Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe (UFS), 14100-000, Aracaju, SE, Brazil

^b Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial (PPGEA-RNA), Universidade Estadual do Maranhão (UEMA), 65055-310, São Luís, MA, Brazil

^c Unidade Acadêmica de Física e Matemática, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), 58175-000, Cuité, PB, Brazil

^d Departamento de Física, Universidade Estadual do Maranhão (UEMA), 65055-310, São Luís, MA, Brazil

^e Instituto de Física, Universidade de Brasília (UnB), 70919-970, Brasília, DF, Brazil

ARTICLE INFO

MSC:

81-XX

81-08

Keywords:

RuWTe₂

DFT calculations

Electronic

Magnetic

Thermodynamic properties

ABSTRACT

The advent of two-dimensional (2D) materials, such as transition metal dichalcogenides (2D-TMD), has led to an extensive amount of interest amongst scientists and engineers alike in search of major breakthroughs in the electronic, magnetic, and thermodynamic properties of 2D materials, generating interest in novel device applications. This paper discusses a theoretical study of the structural, electronic, magnetic, stability, phonon dispersion, and thermodynamic properties of the monoclinic RuWTe₂ monolayer, a type of TMD in its 1T' phase. The study uses computational modeling, employing the Density Functional Theory (DFT) and Density Functional Perturbation Theory (DFPT) formalisms, using GGA approximation and pseudopotentials to replace nucleus electrons in each atomic species. Just for bandgap estimation, it was used a single point energy of HSE06 hybrid functional which resulted in a small gap semiconductor (≈ 0.4 eV). Even after adding the DFT+U correction to PBE functional, it presented magnetic properties with a trend toward ferrimagnetism. It presents structural and energetic stability through calculations of cohesive, formation energy, and phonon dispersion, since it does not present virtual phonon frequency. Through thermodynamics, the free energy (F) indicates that the synthesis process for 1T'-RuWTe₂ would be spontaneous even at low temperatures. These results demonstrate that the monoclinic 1T'-RuWTe₂ hybrid monolayer is a promising candidate suitable for applications in magnetic and thermal devices.

1. Introduction

Ever since graphene was obtained, in 2004, by the researchers Andre Geim and Konstantin Novoselov of the University of Manchester, who were awarded the Nobel Prize in Physics, a new path was unveiled for future studies, in particular in studies of two-dimensional (2D) materials [1–4].

Among these new materials analogous to graphene, the transition metal dichalcogenides (TMD) lineage stands out, which has an MX_2 stoichiometry, where M represents the transition metals and X the chalcogens, which can be a metal, semiconductor, or superconductor with a direct or indirect bandgap [5–7]. This new genre of materials presents profitable technological characteristics, in such a way that it can be considered the last-generation graphene [8].

In the literature, several TMD-type materials that have been extensively investigated theoretically and experimentally can be found, such as group VI of the periodic table: MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, WS₂,

WSe₂ and WTe₂ [9–14]. The characteristics of these materials are related to the crystal-forming compounds, since there are nanostructures of this group that have conductive, semiconductive, or insulating properties. However, there have not been many report on the 1T' phase of the RuTe₂ monolayer, especially for electronic and spintronic applications, despite the first predictions of 1T' structures for Ru and Re based monolayers [15–19]. Recent studies by Abdullahi and collaborators [20] demonstrated the nonmagnetic semiconductive characteristics of these compounds using DFT formalism, and revealed their potential applications, such as electronic and spintronic nano-devices.

Currently, the advances in studies on TMDs have focused their attention on improving their functionality for several future applications, including optoelectronics, fiber laser, biosensors, photocatalysis and spintronics [20–25]. However, in recent years, the development of new materials has been motivating groups of scientists from all over the world, where the search for new materials has been the center of

* Corresponding author at: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial (PPGEA-RNA), Universidade Estadual do Maranhão (UEMA), 65055-310, São Luís, MA, Brazil.

E-mail address: edvan.moreira@fisica.uema.br (E. Moreira).

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107784>

Received 19 September 2023; Received in revised form 28 November 2023; Accepted 2 December 2023

Available online 4 December 2023

2352-4928/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

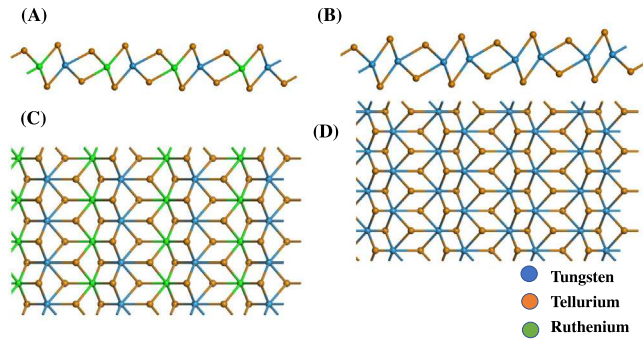


Fig. 1. Top and side view graphics. (A) the RuWTe₂ hybrid monolayer in the 1T' phase, (B) the 1T'-WTe₂ monolayer, (C) the primitive cell of the RuWTe₂ hybrid monolayer replicated in the A and B directions, and (D) the primitive cell of the 1T'-WTe₂ monolayer.

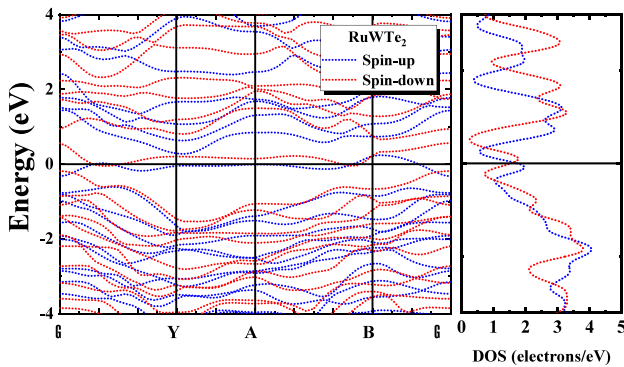


Fig. 2. (Left side:) Kohn-Sham electronic band structure, and (right side:) total density of states (DOS) for the monoclinic 1T'-RuWTe₂ hybrid monolayer, with dotted blue lines representing the spin up state, and dotted red lines representing the spin down, using GGA-PBE exchange correlation functional, in the region around the bandgap energy. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

attention for the improvement of their applications in optoelectronics and spintronics, with focus on 2D semiconductor materials [26–29].

Since then, many works studying the properties of TMD and Janus monolayers have been carried out. However, recently Bittencourt et al. [30] reported the study on hybrid TMD monolayers. In this respect, this article reports a computational theoretical study for the 1T' phase of the RuWTe₂ monolayer (Fig. 1). In this study, the structural, electronic, and magnetic properties, as well as the stability, phonon dispersion, thermodynamic potentials, and specific heat at constant volume were investigated using DFT and DFPT calculations. Some of the results found include: (i) the electron band structure for 1T' phase of RuWTe₂ has a metal-like magnetic feature, considering the GGA-PBE level approaches, (ii) the phonon dispersion spectra do not have negative frequencies throughout the Brillouin zone showing the stability of the system, and (iii) this system is energetically stable as the temperature increases.

In this regard, this research seeks to build a hybrid monolayer with the replacement of an atom W for atom Ru in the WTe₂ nanostructure in the 1T' phase. This paper is organized as follows: the details of the theoretical method are reported in Computational details section. The Results and discussion section contains: discussions on geometry optimization, electronic properties, magnetic properties, phonon dispersion curves, thermodynamic potentials and constant volume heat capacity. Finally, a summary is presented in Conclusions section.

Table 1

Lattice parameters for the WTe₂ structure and for monoclinic 1T'-RuWTe₂, according to the DFT GGA-PBE approach. The lengths (*a*, *b*, and *c*) are in Å.

System	Functional	Lattices [43,44]	Exp. [42,45]
WTe ₂	PBE	<i>a</i> = 3.500	<i>a</i> = 3.496
		<i>b</i> = 6.327	<i>b</i> = 6.282
		<i>c</i> = 14.217	<i>c</i> = 14.070
RuWTe ₂	PBE	<i>a</i> = 3.606	
		<i>b</i> = 6.258	

2. Computational details

The computational modeling was performed using the code CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) [31,32], which is based on the DFT approach [33,34], a method of universal quantum mechanics for many-body problems. The generalized gradient approximation (GGA) proposed by Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) was used [35,36], and a single point HSE06 hybrid functional from GGA-PBE optimized geometry to estimate the bandgap energy, recommended for bandgap calculations in the CASTEP code by Seidl et al. [37]. The standard correlation exchange functional [38] within a norm-conserved pseudopotential was adopted to replace the core electrons in each atomic species [39].

The integration over the Brillouin zone was performed by means of a *k*-point sampling $7 \times 7 \times 1$ using a grid Monkhorst–Pack [40], which is sufficient to produce reliable converged electronic density, taking into account the following electronic valence configuration for each atomic element: W-2d⁴6s², Ru-4d⁷5s¹, and Te-2s²5p⁴.

For convergence of atomic positions, some parameters for self-consistent steps were used: total energy change less than 0.50×10^{-5} eV/atom, maximum force on each atom below 0.01 eV/Å, pressure less than 0.02 GPa, and maximum atomic displacement not greater than 0.50×10^{-3} Å, through Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanon minimizer (BFGS) [41]. To represent the Kohn–Sham orbitals, a plane-wave basis was defined with cut-off energy at 450 eV was set.

3. Results and discussion

3.1. Geometry optimization

Fig. 1 shows an illustration of the primitive monoclinic cell of the 1T'-WTe₂ nanostructure as a modification of the W by Ru to create the hybrid monolayer.

In Table 1 one can see the lattice parameters for the experimental primitive cell of the 1T'-WTe₂ monolayer [42] and the primitive cell of the RuWTe₂ hybrid monolayer obtained from the GGA-PBE approach, for the sake of comparison.

Comparing the results with the estimated values present in Table 1 shows that the data is consistent, since the changes are approximately 2.9% for the parameter *a*, and 1.1% for the parameter *b*, related to the break of the P21/M symmetry group of crystallization in the monoclinic form of isolated monolayer (space group Pm, IT 6). The parameter *c* is as recommended in Ref. [46], abiding by the vertical separation of 20 Å, in accordance with the literature for recent studies in the search for new materials using this methodology [47,48]. Furthermore, through this PBE functional, the lattice parameters closely approach experimental results.

3.2. Electronic properties

The Kohn–Sham band structure illustrates electronic eigenenergies as a function of the path along the first Brillouin zone (BZ). In such a way, the set of high symmetry points of straight segments connects as follow: Γ (0.000, 0.000, 0.000), Y (0.000, 0.500, 0.000), A (−0.500,

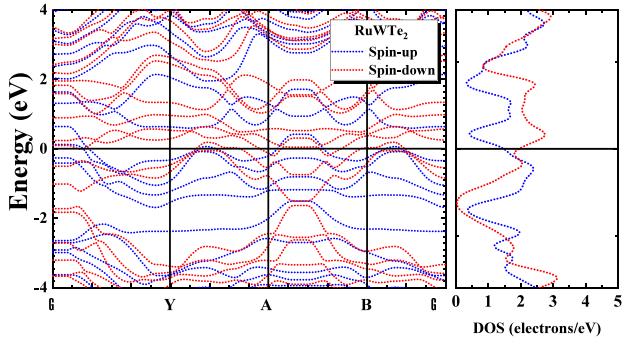


Fig. 3. (Left side:) GGA-PBE plus DFT+U electronic band structure, and (right side:) total density of states (DOS) for the monoclinic 1T'-RuWTe₂ hybrid monolayer, with dotted blue lines representing the spin up state, and dotted red lines representing the spin down. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

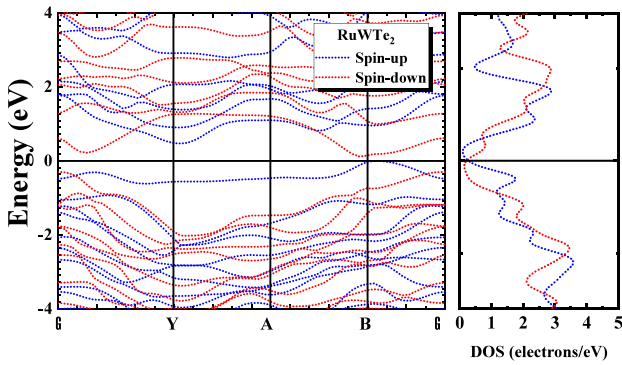


Fig. 4. (Left side:) Kohn-Sham electronic band structure, and (right side:) total density of states (DOS) for the monoclinic 1T'-RuWTe₂ hybrid monolayer, with dotted blue lines representing the spin up state, and dotted red lines representing the spin down, using HSE06 exchange correlation functional, in the region around the bandgap energy. (For interpretation of the references to colors in this figure legend, the reader is referred to the web version of this paper.). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

0.500, 0.000), B (−0.500, 0.000, 0.000), Γ (0.000, 0.000, 0.000). The Figs. 2 (GGA-PBE), 3 (GGA-PBE plus DFT+U correction), and 4 (HSE06) show the Kohn-Sham band structures and respective total density of states (DOS) for the monoclinic 1T'-RuWTe₂ monolayer.

In Fig. 2, it can be seen that the spin-dependent (up and down) band structure (BS) for lower energy electronic states in the absence of an external electric field for the 1T'-RuWTe₂ hybrid monolayer, and clearly it can be noticed that BS for the spin up and down are different, but both states (up and down) have characteristics of metallic materials because we have BS cutting the Fermi level (horizontal black line) that has been shifted to zero. These results are in agreement with predicted superstructure data in the literature [20]. After including DFT+U correction, we obtain the results shown in Fig. 3, where the parameters $U = 5.0$ eV is used for Ru and Te extracted from [19,20] and for W, we used $U = 2.0$ eV. As can be seen, there is a clear conductor character for any spin band (up or down). Lastly, our findings indicate that the 1T'-RuWTe₂ hybrid monolayer, when analyzed using the HSE06 hybrid functional (Fig. 4), exhibits indirect bandgaps. Specifically, the spin up bandgap (B→Y) results in 0.468 eV, while the spin down bandgap (G→ left of B) results in 0.413 eV.

3.3. Magnetic properties

The spin-polarized band structure and total density of states (DOS) show a metallic electronic character (Fig. 2). In addition, the asymmetric DOS confirms the presence of a magnetic moment in the 1T'-RuWTe₂

Table 2

Atomic spin density for the 1T'-RuWTe₂ monolayer in μ_B units.

Atom	Mulliken [49]	Hirshfeld [50]
Ru	0.77	0.75
Te2	−0.17	−0.02
Te1	−0.12	0.01
W	1.53	1.14
Te2	0.02	0.07
Te1	−0.03	0.04
Total (μ_B)	2.00	1.99

hybrid monolayer. The spin moment on each atom is showed in Table 2. The sum results in a total unbalanced spin density about 2.0 μ_B on each cell.

The WTe₂ nanostructure in the 1T' phase is non-magnetic in the form of the monolayer, but replacing a W atom with Ru in the nanostructure served as an effective strategy to modify its intrinsic magnetic ordering, obtained by the spin mismatches since the substituted atoms do not have the same valence in their outer shell. As the difference of 2*Integrated |spin density| (2.50 μ_B) and 2*Integrated spin density (2.00 μ_B) is finite, both are roughly equal and nonzero, this characterizes the hybrid monolayer as ferromagnetic [32]. The results from the DFT+U approximation confirm the magnetism of 1T'-RuWTe₂ monolayer because the 2*Integrated |spin density| increased from 2.50 μ_B to 3.54 μ_B , thus, 1T'-RuWTe₂ monolayer is ferromagnetic with a trend toward ferrimagnetism. Anyway, this clearly indicates that this new material has potential for magnetic applications. Further theoretical and/or experimental investigation could verify this assertion.

3.4. Stability analysis

Hereafter, the investigation of the energetic stability of 1T'-RuWTe₂ through its cohesive energy (E_{coh}) is done through the formula,

$$E_{coh} = \frac{E_{RuWTe_2}^{tot} - (n_{Ru} \times E_{Ru}^{isolated} + n_W \times E_W^{isolated} + n_{Te} \times E_{Te}^{isolated})}{n_{Ru} + n_W + n_{Te}} \quad (1)$$

$$\Delta H_f = \frac{E_{RuWTe_2}^{tot} - (n_{Ru} \times E_{Ru}^{Grd} + n_W \times E_W^{Grd} + n_{Te} \times E_{Te}^{Grd})}{n_{Ru} + n_W + n_{Te}} \quad (2)$$

In which, through previous calculations, $E_{Ru}^{isolated} = -438.248$ eV is the energy for the Ru atom, $E_W^{isolated} = -205.291$ eV is the energy for the W atom, $E_{Te}^{isolated} = -219.799$ eV is the energy for the Te atom; $E_{RuWTe_2}^{tot} = -1540.823$ eV is the total energy of the primitive cell for the 1T'-RuWTe₂ monolayer, n_{Ru} is the number of Ru atoms, n_W is the number of W atoms, and n_{Te} is the number of Te atoms in the cell ($n_{Ru} = 1$, $n_W = 1$, and $n_{Te} = 4$). This way, the cohesive energy of −3.01 eV/atom in the 1T'-RuWTe₂ monolayer is achieved, confirming its energetic stability. The cohesive energy found here are similar to those of other TMD monolayers found in the literature [51–55]. Using the same convergence criteria for geometry optimization, and analog Eq. (2), we have performed formation energy calculations based on the ground state energy for each atom in 1T'-RuWTe₂: $E_{Ru}^{Grd} = -434.937$ eV, $E_W^{Grd} = -200.851$ eV, and $E_{Te}^{Grd} = -217.591$ eV. We obtained −5.78 eV/atom formation energy, which indicates a very high stability.

The phonon dispersion, implemented in the CASTEP code [31,32], was studied by adopting a harmonic approximation, in which the quantization of vibrations in a crystalline environment is described by the tensor:

$$D_{\mu\nu}(\vec{R} - \vec{R}') = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial u_\mu(\vec{R}) \partial u_\nu(\vec{R}')} \right]_{u=0} \quad (3)$$

where u and E represent the displacement and the total energy in the harmonic approximation, respectively. In which, each atomic displacement is described in the form of plane wave, as follows:

$$u(\vec{R}, t) = \varepsilon \exp \left\{ i \left[\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega(\vec{k}) t \right] \right\} \quad (4)$$

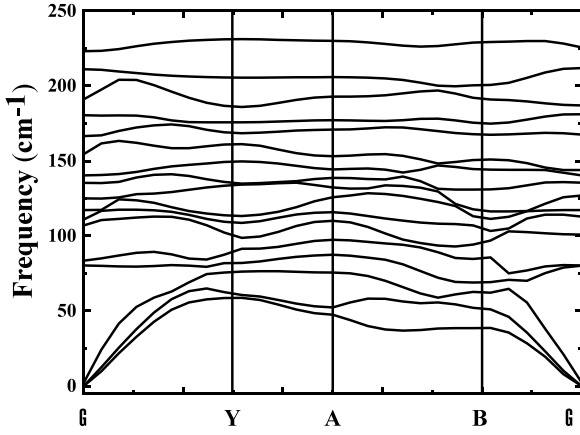


Fig. 5. Calculated phonon dispersion curves for the monoclinic 1T'-RuWTe₂, in the frequency range from 0 to 250 cm⁻¹, using the GGA-PBE exchange–correlation functional.

being that, ϵ is an eigenvector within a $3N$ dimension of the eigenvalue problem:

$$M\omega(\vec{k})^2\epsilon = D(\vec{k})\epsilon. \quad (5)$$

Hence, the relation between the vibrational frequency and the wave vector is known as phonon dispersion. Also, Fig. 5 shows the phonon dispersion curves of monoclinic 1T'-RuWTe₂ versus $\vec{k}$ along the directions of symmetry in BZ ($\Gamma - Y - A - B - \Gamma$).

The phonon dispersion curves (Fig. 5) show that there is no virtual frequency in the BZ, indicating that the 1T'-RuWTe₂ hybrid monolayer has high dynamic stability. These results suggest that the proposed material is stable and can be synthesized. In the phonon spectrum, it was noticed the presence of three vibrational modes that are connected to the acoustic branches that go from Γ to Γ (Fig. 5), with the other vibrational modes being related to the optical branches.

3.5. Thermodynamic properties

Next, a further investigation of the thermodynamic potentials of monoclinic 1T'-RuWTe₂ was performed on the 1T' phase, to analyze its thermodynamic properties. As shown in Fig. 6, the Enthalpy (H), free energy (F), and temperature times entropy term ($T \times S$) were calculated as a function of temperature (in K), using the density functional perturbation theory formalism (DFPT) from CASTEP code, which are represented by blue, red, and green, respectively. The expression for each potential is as follows [56–60].

The enthalpy [$H(T)$] is calculated using the following expression,

$$H(T) = E_{tot} + E_{zp} + \int \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} N(\omega) d\omega, \quad (6)$$

where E_{zp} is the zero point vibrational energy, k_B is Boltzmann's constant, $\hbar$ is Planck's constant, and $N(\omega)$ is the phonon density of states.

The free energy $F(T)$ of the 1T'-RuWTe₂ hybrid monolayer was calculated using Eq. (7) [56],

$$F(T) = E_{tot} + E_{zp} + k_B T \int N(\omega) \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] d\omega, \quad (7)$$

while for the $T \times S$ term [56], the equation is:

$$T \times S(T) = k_B T \int \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} N(\omega) d\omega - k_B T \int \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] N(\omega) d\omega. \quad (8)$$

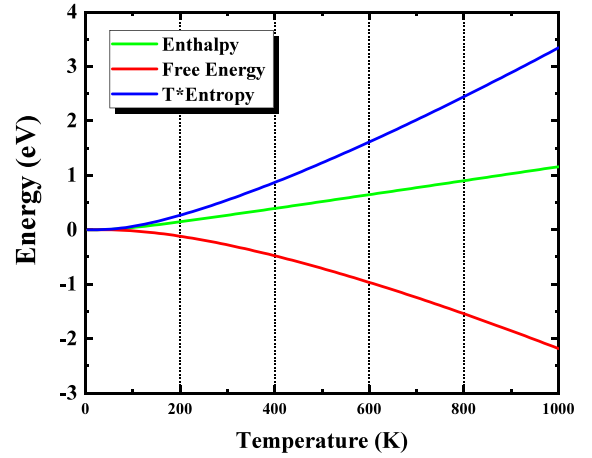


Fig. 6. Thermodynamic properties for the 1T'-RuWTe₂ monolayer: Enthalpy [$H(T)$] (solid green line), free energy [$F(T)$] (solid red line), and $T \times S(T)$, $T \times S(T)$, (solid blue line). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

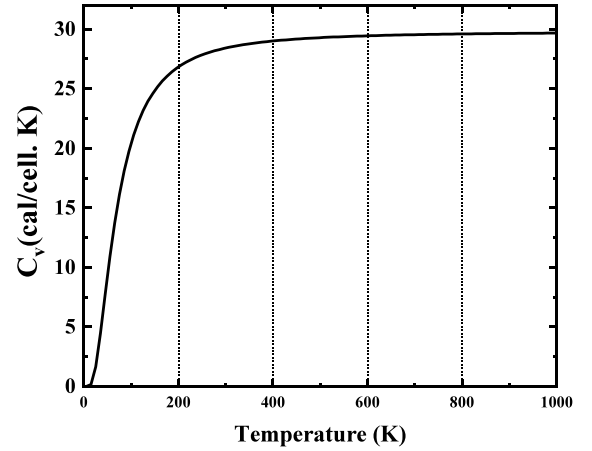


Fig. 7. Constant volume heat capacity, C_V , for the 1T'-RuWTe₂ hybrid monolayer as a function of the temperature (K), using the GGA-PBE functional.

Fig. 6 presents the curves of the calculated potentials of enthalpy $H(T)$, free energy $F(T)$ and the temperature times entropy term, $T \times S(T)$, as a function of temperature, from the GGA-PBE functional. As can be seen in Fig. 6, $H(T)$ has a linear trend with increasing temperature; $F(T)$ is negative as the temperature increases, indicating that the synthesis process is spontaneous; and $T \times S(T)$ increases as a function of the temperature with its maximum value at ~ 3.4 eV, causing an increase in the atomic vibration of this cell.

The constant volume heat capacity (C_V) is also presented, as shown in Fig. 7, as a function of temperature (in K) for the 1T'-RuWTe₂ hybrid monolayer. It is seen that when $T < 400$ K, C_V is proportional to T^3 , according to the third law of thermodynamics, going to zero while the temperature goes to zero, and at high temperature C_V tends to the Duulong-Petit limit [61], $T \rightarrow \infty \Rightarrow C_V = 3R$, which is consistent with other similar monolayers [53,62–65].

4. Conclusions

In summary, studies are proposed for the structural, electronic, magnetic and thermodynamic properties from DFT calculations of novel 2D TMD, specifically, the 1T'-RuWTe₂ hybrid monolayer, through the replacement of an atom W per atom Ru in the nanostructure of WTe₂ in the 1T' phase. It was discovered that after symmetry breaking to create

the hybrid monolayer, a magnetic feature was created in the unpaired 1/2 spin system, which characterizes this system as ferromagnetic with about 2.0 μB magnetic moment on each cell. The bandgap estimation with HSE06 hybrid functional resulted in a small gap semiconductor (≈ 0.4 eV). Even after adding the DFT+U correction, it presented magnetic properties with a trend toward ferrimagnetism. It was also verified that there is a structural and energetic stability of this monolayer through calculations of cohesive energy and phonon dispersion, since it does not present virtual phonon frequency. The calculations of thermodynamic potentials, specifically for $F(T)$, indicates that the synthesis process for $1\text{T}'\text{-RuWTe}_2$ is spontaneous. Based on these properties, the $1\text{T}'\text{-RuWTe}_2$ hybrid monolayer is expected to have a high potential in developing spintronic devices and thermal conductive components.

CRedit authorship contribution statement

W.O. Santos: Software, Investigation, Data curation. **M.V.D. Pereira:** Investigation, Data curation. **N.F. Frazão:** Methodology, Formal analysis. **E. Moreira:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Supervision, Software, Formal analysis. **D.L. Azevedo:** Writing – review & editing, Supervision, Software, Methodology.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

This work was partially financed by the Brazilian Research Agencies CAPES and CNPq, Brazil. The authors also thank the Distrito Federal Research Foundation FAPDF, Brazil for financial and equipment support (Edital 04/2017 and Edital 09/2022). David L. Azevedo acknowledges the support by the Mato Grosso Research Foundation FAPEMAT, Brazil for financial support through the Grant PRONEX CNPq/FAPEMAT, Brazil 850109/2009, and CNPq, Brazil (Proc. 315623/2021-7-PQ-2). Edvan Moreira acknowledges the support by the State University of Maranhão (Chamada Interna n.04/2021-PPG/UEMA). This work used resources of the Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo, Brazil (CENAPAD-SP).

References

- [1] K.S. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, S. Dubonos, Y. Zhang, D. Jiang, Room-temperature electric field effect and carrier-type inversion in graphene films, 2004, <http://dx.doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/0410631>, arXiv preprint cond-mat/0410631.
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos, A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature* 438 (7065) (2005) 197–200, <http://dx.doi.org/10.1038/nature04233>.
- [3] K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J. Maan, G. Boebinger, P. Kim, A.K. Geim, Room-temperature quantum Hall effect in graphene, *Science* 315 (5817) (2007) 1379, <http://dx.doi.org/10.1126/science.1137201>.
- [4] R. Xu, X. Zou, B. Liu, H.-M. Cheng, Computational design and property predictions for two-dimensional nanostructures, *Mater. Today* 21 (4) (2018) 391–418, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.003>.
- [5] P. Malakar, M.S.H. Thakur, S.M. Nahid, M.M. Islam, Data-driven machine learning to predict mechanical properties of monolayer transition-metal dichalcogenides for applications in flexible electronics, *ACS Appl. Nano Mater.* 5 (11) (2022) 16489–16499, <http://dx.doi.org/10.1021/acsanm.2c03564>.
- [6] M. Griffith, S. Rufo, A.C. Dias, J.L. Da Silva, Enhancing topological Weyl semimetals by Janus transition-metal dichalcogenides structures, *Comput. Mater. Sci.* 218 (2023) 112004, <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.112004>.
- [7] J.F. Silveira, R. Besse, A.C. Dias, N.A. Caturello, J.L. Da Silva, Tailoring excitonic and optoelectronic properties of transition metal dichalcogenide bilayers, *J. Phys. Chem. C* 126 (21) (2022) 9173–9184, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02023>.
- [8] A.V. Kolobov, J. Tominaga, Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides, Vol. 239, Springer, 2016, <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-31450-1>.
- [9] W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P.-H. Tan, G. Eda, Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS₂ and WSe₂, *ACS Nano* 7 (1) (2013) 791–797, <http://dx.doi.org/10.1021/nn305275h>.
- [10] W. Li, C.F. Walther, A. Kuc, T. Heine, Density functional theory and beyond for band-gap screening: performance for transition-metal oxides and dichalcogenides, *J. Chem. Theory Comput.* 9 (7) (2013) 2950–2958, <http://dx.doi.org/10.1021/ct400235w>.
- [11] H. Shi, H. Pan, Y.-W. Zhang, B.I. Yakobson, Quasiparticle band structures and optical properties of strained monolayer MoS₂ and WS₂, *Phys. Rev. B* 87 (15) (2013) 155304, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.155304>.
- [12] S. Coutinho, M. Tavares, C. Barboza, N. Frazão, E. Moreira, D.L. Azevedo, 3R and 2H polytypes of MoS₂: DFT and DFPT calculations of structural, optoelectronic, vibrational and thermodynamic properties, *J. Phys. Chem. Solids* 111 (2017) 25–33, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.07.010>.
- [13] M. Zhang, J. Fu, A. Dias, F. Qu, Optically dark excitonic states mediated exciton and biexciton valley dynamics in monolayer WSe₂, *J. Phys.: Condens. Matter* 30 (26) (2018) 265502, <http://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/aac61a>.
- [14] A. Mathias, F. Moucherek, W. Santos, F. Costa, M. Tavares, E. Moreira, D. Azevedo, Two-dimensional dichalcogenides of type XY₂ (X=Mo, W; Y=S, Se): A DFT study of the structural, optoelectronic, thermodynamic properties, infrared, and Raman spectra, *J. Mater. Res.* 38 (8) (2023) 2072–2083, <http://dx.doi.org/10.1557/s43578-023-00947-5>.
- [15] S. Tongay, H. Sahin, C. Ko, A. Luce, W. Fan, K. Liu, J. Zhou, Y.-S. Huang, C.-H. Ho, J. Yan, et al., Monolayer behaviour in bulk ReS₂ due to electronic and vibrational decoupling, *Nat. Commun.* 5 (1) (2014) 1–6, <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms4252>.
- [16] F. Ersan, H. Ozaydin, O. Üzengi Aktürk, Stable monolayer of the RuO₂ structure by the peierls distortion, *Phil. Mag.* 99 (3) (2019) 376–385, <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2018.1538576>.
- [17] F. Ersan, S. Cahangirov, G. Gökoğlu, A. Rubio, E. Aktürk, Stable monolayer honeycomb-like structures of Ru X₂ (X=S, Se), *Phys. Rev. B* 94 (15) (2016) 155415, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.155415>.
- [18] Y.Z. Abdullahi, S. Ahmad, First-principles calculations to investigate the effects of strain, electric field, and atom impurity on the electronic and magnetic properties of RuX₂ (X=S, Se) nanosheets, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (30) (2021) 16316–16323.
- [19] Y.Z. Abdullahi, Electronic and magnetic properties of RuO₂ monolayer: DFT+ U investigation, *Comput. Condens. Matter* 29 (2021) e00614, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocom.2021.e00614>.
- [20] Y.Z. Abdullahi, A. Lawal, T.L. Lim, S. Ahmad, Electronic and magnetic properties of rute₂, janus RuTe and Mn- RuTe₂ nanosheets: First-principles investigation, *Mater. Today Commun.* 30 (2022) 103176, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103176>.
- [21] L. Ju, M. Bie, J. Shang, X. Tang, L. Kou, Janus transition metal dichalcogenides: a superior platform for photocatalytic water splitting, *J. Phys. Mater.* 3 (2) (2020) 022004, <http://dx.doi.org/10.1088/2515-7639/ab7c57>.
- [22] L. Tang, R. Xu, J. Tan, Y. Luo, J. Zou, Z. Zhang, R. Zhang, Y. Zhao, J. Lin, X. Zou, et al., Modulating electronic structure of monolayer transition metal dichalcogenides by substitutional nb-doping, *Adv. Funct. Mater.* 31 (5) (2021) 2006941, <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202006941>.
- [23] M. Ali, A.M. Afzal, M.W. Iqbal, S. Mumtaz, M. Imran, F. Ashraf, A. Ur Rehman, F. Muhammad, 2D-TMDs based electrode material for supercapacitor applications, *Int. J. Energy Res.* (2022) <http://dx.doi.org/10.1002/er.8698>.
- [24] L. Li, R. Lv, J. Wang, Z. Chen, H. Wang, S. Liu, W. Ren, W. Liu, Y. Wang, Optical nonlinearity of ZrS₂ and applications in fiber laser, *Nanomaterials* 9 (3) (2019) 315, <http://dx.doi.org/10.3390/nano9030315>.
- [25] A.K. Mia, M. Meyyappan, P. Giri, Two-dimensional transition metal dichalcogenide based biosensors: From fundamentals to healthcare applications, *Biosensors* 13 (2) (2023) 169, <http://dx.doi.org/10.3390/bios13020169>.
- [26] C. Mu, J. Xiang, Z. Liu, Photodetectors based on sensitized two-dimensional transition metal dichalcogenides—A review, *J. Mater. Res.* 32 (22) (2017) 4115–4131, <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2017.402>.
- [27] H. Zhu, H. Cui, D. He, Z. Cui, X. Wang, Rh-doped MoTe₂ monolayer as a promising candidate for sensing and scavenging SF₆ decomposed species: a DFT study, *Nanoscale Res. Lett.* 15 (1) (2020) 1–11, <http://dx.doi.org/10.1186/s11671-020-03361-6>.
- [28] G. Zhang, Z. Wang, X. Zhang, Theoretical screening into Ru-doped MoS₂ monolayer as a promising gas sensor upon SO₂ and SOF₂ in SF₆ insulation devices, *Mol. Phys.* 120 (6) (2022) e2018517, <http://dx.doi.org/10.1080/00268976.2021.2018517>.
- [29] I. Williamson, S. Li, A.C. Hernandez, M. Lawson, Y. Chen, L. Li, Structural, electrical, phonon, and optical properties of Ti- and V-doped two-dimensional MoS₂, *Chem. Phys. Lett.* 674 (2017) 157–163, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpl.2017.02.053>.

- [30] L. Bittencourt, W. Santos, F. Moucherek, E. Moreira, L. Barbosa, D. Azevedo, First-principles calculations to investigate optoelectronic and thermodynamic properties of new 1T'-RuOsSe₂ hybrid monolayer, *Internat. J. Modern Phys. C* (2023) <http://dx.doi.org/10.1142/S0129183124500013>.
- [31] M. Segall, P.J. Lindan, M.A. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S. Clark, M. Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (11) (2002) 2717, <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/301>.
- [32] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 220 (5-6) (2005) 567–570, <http://dx.doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [33] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (3B) (1964) B864, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [34] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (4A) (1965) A1133, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [35] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, R. Car, Generalized-gradient approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids, *Phys. Rev. B* 53 (3) (1996) 1180, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.1180>.
- [36] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Phys. Rev. B* 54 (23) (1996) 16533, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>.
- [37] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J.A. Majewski, M. Levy, Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem, *Phys. Rev. B* 53 (7) (1996) 3764, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.53.3764>.
- [38] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, *Phys. Rev. Lett.* 45 (7) (1980) 566, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- [39] J. Lin, A. Qteish, M. Payne, V. Heine, Optimized and transferable nonlocal separable ab initio pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 47 (8) (1993) 4174, <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.47.4174>.
- [40] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (12) (1976) 5188, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [41] B.G. Pfrommer, M. Côté, S.G. Louie, M.L. Cohen, Relaxation of crystals with the quasi-Newton method, *J. Comput. Phys.* 131 (1) (1997) 233–240, <http://dx.doi.org/10.1006/jcph.1996.5612>.
- [42] B.E. Brown, The crystal structures of WTe₂ and high-temperature MoTe₂, *Acta Crystallogr.* 20 (2) (1966) 268–274, <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X66000513>.
- [43] Q. Li, C. He, Y. Wang, E. Liu, M. Wang, Y. Wang, J. Zeng, Z. Ma, T. Cao, C. Yi, et al., Proximity-induced superconductivity with subgap anomaly in type II Weyl semi-metal WTe₂, *Nano Lett.* 18 (12) (2018) 7962–7968, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b03924>.
- [44] S. Tang, C. Zhang, D. Wong, Z. Pedramrazi, H.-Z. Tsai, C. Jia, B. Moritz, M. Claassen, H. Ryu, S. Kahn, et al., Quantum spin Hall state in monolayer 1T'-WTe₂, *Nat. Phys.* 13 (7) (2017) 683–687, <http://dx.doi.org/10.1038/nphys4174>.
- [45] P. Lu, J.-S. Kim, J. Yang, H. Gao, J. Wu, D. Shao, B. Li, D. Zhou, J. Sun, D. Akinwande, et al., Origin of superconductivity in the weyl semimetal WTe₂ under pressure, *Phys. Rev. B* 94 (22) (2016) 224512, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.224512>.
- [46] A. Kormányos, G. Burkard, M. Gmitra, J. Fabian, V. Zolyomi, N.D. Drummond, V. Fal'ko, k-p theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors, *2D Mater.* 2 (2) (2015) 022001, <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/2/2/022001>.
- [47] Z. Chen, J. He, P. Zhou, J. Na, L. Sun, Strain control of the electronic structures, magnetic states, and magnetic anisotropy of Fe doped single-layer MoS₂, *Comput. Mater. Sci.* 110 (2015) 102–108, <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.08.010>.
- [48] B. Li, T. Xing, M. Zhong, L. Huang, N. Lei, J. Zhang, J. Li, Z. Wei, A two-dimensional Fe-doped SnS₂ magnetic semiconductor, *Nat. Commun.* 8 (1) (2017) 1–7, <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-017-02077-z>.
- [49] R.S. Mulliken, Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I, *J. Chem. Phys.* 23 (10) (1955) 1833–1840, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1740588>.
- [50] F.L. Hirshfeld, Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities, *Theor. Chim. Acta* 44 (1977) 129–138, <http://dx.doi.org/10.1007/BF00549096>.
- [51] H. Yang, Y. Li, Z. Yang, X. Shi, Z. Lin, R. Guo, L. Xu, H. Qu, S. Zhang, First-principles calculations of the electronic properties of two-dimensional pentagonal structure XS₂ (X=Ni, Pd, Pt), *Vacuum* 174 (2020) 109176, <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109176>.
- [52] C. Tang, Y. Min, C. Chen, W. Xu, L. Xu, Potential applications of heterostructures of TMDs with MXenes in sodium-ion and Na-O₂ batteries, *Nano Lett.* 19 (8) (2019) 5577–5586, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02115>.
- [53] F. Moucherek, W. Santos, A. Novais, E. Moreira, D. Azevedo, Prediction of electronic and optical properties of monoclinic 1T'-phase OsSe₂ monolayer using DFT principles, *Mater. Today Commun.* (2022) 104764, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104764>.
- [54] F. Ersan, H. Ozaydin, G. Gökoğlu, E. Aktürk, Theoretical investigation of lithium adsorption, diffusion and coverage on MX₂ (M=Mo, W; X=O, S, Se, Te) monolayers, *Appl. Surf. Sci.* 425 (2017) 301–306, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.004>.
- [55] W. Santos, F. Moucherek, A.C. Dias, E. Moreira, D. Azevedo, Structural, optoelectronic, excitonic, vibrational, and thermodynamic properties of 1T'-OsO₂ monolayer via ab initio calculations, *J. Appl. Phys.* 134 (7) (2023) <http://dx.doi.org/10.1063/5.0156245>.
- [56] S. Baroni, S. Gironcoli, D.C. A., P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Modern Phys.* 73 (2) (2001) 515–562, <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.73.515>.
- [57] E. Moreira, C.A. Barboza, E.L. Albuquerque, U.L. Fulco, J.M. Henriques, A.I. Araújo, Vibrational and thermodynamic properties of orthorhombic CaSnO₃ from DFT and DFPT calculations, *J. Phys. Chem. Solids* 77 (2015) 85–91, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.09.016>.
- [58] W.O. Santos, A.M. Rodrigues, E.R.P. de Novais, N.F. Frazão, A.d.L.F. Novais, D. do Nascimento Souza, DFT and DFPT calculations of the structural, electronic, optical, vibrational and thermodynamic properties of silicon tetraborate, *Comput. Condens. Matter* (2023) e00796, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocom.2023.e00796>.
- [59] R. Carvalho, M. Mendonça, M. Tavares, E. Moreira, D. Azevedo, Optoelectronic and thermodynamic properties, infrared and Raman spectra of NbO₂ and Nb₂O₅ from DFT formalism, *J. Phys. Chem. Solids* 163 (2022) 110549, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110549>.
- [60] E. Moreira, J. Henriques, D. Azevedo, E. Caetano, V. Freire, E. Albuquerque, Structural, optoelectronic, infrared and Raman spectra of orthorhombic SrSnO₃ from DFT calculations, *J. Solid State Chem.* 184 (4) (2011) 921–928, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2011.02.009>.
- [61] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Cengage Learning, 2022.
- [62] T. Diffó, A. Fotue, S. Kenfack, R.K. Tsiaye, E. Baloitche, M. Hounkonnou, Thermodynamic properties of a monolayer transition metal dichalcogenide (TMD) quantum dot in the presence of magnetic field, *Phys. Lett. A* 385 (2021) 126958, <http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2020.126958>.
- [63] Y. Luo, J.-Q. Lan, T. Zhang, C.-E. Hu, X.-R. Chen, H.-Y. Geng, Strain dependences of electronic properties, band alignments and thermal properties of bilayer WX₂ (X=Se, Te), *Phil. Mag.* 102 (22) (2022) 2323–2343, <http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2022.2113471>.
- [64] M.T. Hossain, M.A. Rahman, A first principle study of the structural, electronic, and temperature-dependent thermodynamic properties of graphene/MoS₂ heterostructure, *J. Mol. Model.* 26 (2020) 1–8, <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-020-4306-y>.
- [65] W.O. Santos, D.G. Da Silva, F.C. Medeiros Filho, K. dos Santos Nascimento, J.R. da Costa Venâncio, N.F. Frazão, First-principle study of electronic and vibrational properties of lateral heterostructure based on transition metal dichalcogenide (TMDs), *Educa. Ciênc. Saúde* 7 (2) (2020) 13, <http://dx.doi.org/10.20438/ecs.v7i2.316>.