



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
GRUPO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA**

NESTOR JAVIER FAJARDO REINA

**ESTRUTURA ELETRÔNICA EM MATERIAIS  
BIDIMENSIONAIS:  
DICALCOGENETOS DE METAL DE TRANSIÇÃO  
(TMDs) E BICAMADA DE SÍLICA ( $SiO_2$ )**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

BELO HORIZONTE, MG

MARÇO DE 2016

NESTOR JAVIER FAJARDO REINA

**ESTRUTURA ELETRÔNICA EM MATERIAIS  
BIDIMENSIONAIS:  
DICALCOGENETOS DE METAL DE TRANSIÇÃO  
(TMDs) E BICAMADA DE SÍLICA ( $SiO_2$ )**

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE  
FEDERAL DE MINAS GERAIS, como re-  
quisito para a obtenção do grau de mestre em  
Física.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
GRUPO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

Orientador: Ricardo Wagner Nunes  
Coorientador: Elie Albert Moujaess

BELO HORIZONTE, MG  
MARÇO DE 2016

Nestor Javier Fajardo Reina

Estrutura Eletrônica em Materiais Bidimensionais: Dicalcogenetos de Metal de Transição (TMDs) e Bicamada de Sílica ( $SiO_2$ ) / Nestor Javier Fajardo Reina. – Belo Horizonte, MG, Março de 2016-

75 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Ricardo Wagner Nunes

Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Minas Gerais, Março de 2016.

1. Estrutura Eletrônica. 2. Materiais Bidimensionais. 3. Dicalcogenetos de metal de transição(TMDs). 4. Perturbações na Teoria do Funcional da Densidade(DFPT).Fônons. 5. Fronteiras de Grão. I. Ricardo Wagner Nunes (orientador). II. Universidade Federal de Minas Gerais. III. Departamento de Física. IV. Título

NESTOR JAVIER FAJARDO REINA

**ESTRUTURA ELETRÔNICA EM MATERIAIS  
BIDIMENSIONAIS:  
DICALCOGENETOS DE METAL DE TRANSIÇÃO  
(TMDs) E BICAMADA DE SÍLICA ( $SiO_2$ )**

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE  
FEDERAL DE MINAS GERAIS, como re-  
quisito para a obtenção do grau de mestre em  
Física.

Trabalho aprovado. BELO HORIZONTE, MG, 17 de março de 2016:

---

**Ricardo Wagner Nunes**  
Orientador

---

**Professor**  
Bernardo Ruegger de Almeida Neves  
(UFMG)

---

**Professor**  
Matheus Josué de Souza Matos  
(UFOP)

BELO HORIZONTE, MG  
MARÇO DE 2016

*Este trabalho é dedicado à minha esposa Márcia que,  
com seu amor, simplicidade e coragem, me inspirou a começar uma nova vida.*

# Agradecimentos

A Deus Pai, a seu filho Jesus-Cristo, e ao Espírito Santo, pelos cuidados constantes e a renovação da vida a cada dia. Que o Evangelho, o único conhecimento essencial para a vida do ser humano seja revelado e conhecido por todos.

A Márcia, minha esposa, por seu apoio incondicional e carinho, sem ela não teria sido possível a realização deste trabalho. Que nossa união cresça mais a cada dia.

A minha família da Colômbia: meu Pai Néstor, minha mãe Luz Teresa; Angélica Maria e Oscar, Luis Alejandro e Loida, meus irmãos. Obrigado pela proximidade e carinho, apesar da distância, sempre me alegrando e apoiando.

A Ricardo meu orientador, pela paciência, simplicidade, confiança e ânimo apesar das dificuldades. Também pelas aulas de português...

A Elie Moujaess, coorientador, pelo tempo e a paciência na explicação do funcionamento do Quantum Espresso, e pelos muitos e-mails com respostas oportunas e detalhadas. Agradeço também ao Alexandre Medeiros pela ajuda com o VASP NEB.

Aos colegas do Grupo de Estrutura Eletrônica, especialmente aos companheiros Orlando, Ananias e Matheus, por sua generosa e constante ajuda. À professora Simone pela ênfase em conhecer bem os fundamentos da metodologia de primeiros princípios.

Aos meus irmãos Jesuítas, por tanto bem recebido. Pelo carinho, generosidade e compreensão na hora da minha saída da Ordem. Amizades que são para sempre. Especialmente: ao Fredy Castañeda, Carlos Peñafiel, Jorge Hernández, Stível Tolosa, Manuel Hurtado, Arturo Guerra (Pitu), Luis Carlos Herrera, Francisco de Roux, Emilio Travieso, Mario Cornejo, Valdeci Gamma, Rafael Leria, Bernardo Mercado e Cleber Gonçalves. Que sua lembrança não se apague nunca da minha memória.

Ao meu amigo Fredy Ochoa, por nossa amizade que têm se conservado apesar da distância e do tempo.

Ao meu amigo Jaime Rodrigues, quem teve um encontro com Jesus-Cristo que mudou sua vida das trevas para a luz, obrigado pelas conversas e por alimentar minha fé.

Aos meus amigos colombianos: Francisco(Pacho), José David, Néstor, o professor Gustavo, Luis Elvis, Wilmer e Guillermo, pela amizade e momentos de descontração.

A todos os companheiros da física, especialmente a: Nathan, Anderson, Filomeno e Leonel, pela sua amizade.

A todos os professores do Departamento, por nos comunicar conhecimento e experiências.

A Shirley da biblioteca, por sua inestimável ajuda, gentileza e generosidade.

À Pós-graduação da Física, especialmente a Juliana e Ana pela ajuda sempre oportuna e pela paciência.

Ao CNPq pelo apoio financeiro durante estes dois anos.

*"Porque primeiramente vos entreguei o que também recebi:  
que Cristo morreu por nossos pecados, segundo as escrituras,  
e que foi sepultado, e que ressucitou ao terceiro dia, segundo  
as escrituras."*

*(Bíblia Sagrada, 1a Coríntios 15, 3-4)*

# Resumo

Usando uma metodologia de primeiros princípios, baseada na teoria do funcional da densidade (DFT), abordamos três problemas. Primeiramente, estudamos a estrutura eletrônica e fonônica de monocamadas de dicalcogenetos de metal de transição (TMDs) ( $MoS_2$ ,  $MoSe_2$  e  $MoTe_2$ ). Obtivemos a estrutura de bandas eletrônicas, o gap de energia e os modos normais de vibração. Os resultados obtidos estão em boa concordância com valores experimentais. Os modos normais e as relações de dispersão para os fônons foram obtidos considerando as vibrações da rede na aproximação linear, tratada como uma perturbação às equações de Kohn-Sham, no esquema proposto por S. Baroni. et.al. Num segundo estudo, é apresentada uma estimativa da barreira de energia para a nucleação do defeito tipo Stone-Wales na sílica ( $SiO_2$ ) usando o método NEB (*Nudged Elastic Band*) implementado no programa VASP. E finalmente, são apresentados os primeiros passos de um estudo de fronteiras de grão em dicalcogenetos de metal de transição (TMDs). As geometrias de fronteiras de grão consideradas são formadas por unidades periódicas constituídas por um "defeito" do tipo 5-7. Observamos que essas geometrias podem eventualmente explicar os ângulos que se observam experimentalmente entre as diferentes regiões cristalinas de uma amostra.

**Palavras-chave:** Estrutura Eletrônica. Materiais Bidimensionais. Dicalcogenetos de metal de transição (TMDs). Fônons. Teoria de Perturbações na teoria do funcional da densidade (DFPT). Fronteiras de Grão (GB).

# Abstract

In this work by using a first principles methodology, in the framework of the Density Functional Theory (DFT), three problems are addressed: in the first place, a study of electronic structure and phonon modes of transition metal dichalcogenides (TMDs) monolayers ( $MoS_2$ ,  $MoSe_2$  e  $MoTe_2$ ), is presented. Band structures, energy gaps and normal modes of vibration are calculated in good agreement with experimental results. Normal modes and phonon dispersion curves are obtained in the scheme of Density Functional Perturbation Theory (DFPT) proposed by S. Baroni.et.al. As a second part, the energy barrier for the formation of Stone-Wales (SW) defects in silica ( $SiO_2$ ) is estimated, using a Nudged Elastic Band Method (NEB) as implemented in the VASP software. Finally, preliminary steps of a study of tilt grain boundaries (GB) in TMDs, are presented. The geometries considered in this work are based on the so-called 5-7 defect, that constitutes the periodic unit of the grain boundaries. Such geometries may explain the tilt angle experimentally observed in polycrystalline samples.

**Keywords:** Electronic Structure. Bidimensional Materials. Transition Metal Dichalcogenides (TMDs). Phonons. Density Functional Perturbation Theory (DFPT). Grain Boundaries (GB).

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Átomos independentes e estados de Bloch do cristal . . . . .	24
Figura 2 – Onda Plana Ortogonalizada. . . . .	25
Figura 3 – Amostra de MoS <sub>2</sub> . . . . .	26
Figura 4 – Esquema geral da transição. $\Delta E$ é a barreira de energia entre os dois estados. . . . .	33
Figura 5 – Esquema de projeção de forças NEB. . . . .	35
Figura 6 – Estrutura tetraédrica básica do SiO <sub>2</sub> . . . . .	37
Figura 7 – Estrutura Tetraédrica completa do SiO <sub>2</sub> . . . . .	37
Figura 8 – Imagem de STM com resolução atômica de um filme de SiO <sub>2</sub> sobre Ru(001). . . . .	38
Figura 9 – Defeito tipo Stone-Wales (SW) no grafeno. . . . .	39
Figura 10 – Base retangular de 24 átomos. Vista superior, lateral e frontal. . . . .	40
Figura 11 – Supercélula de SiO <sub>2</sub> com 360 átomos. . . . .	40
Figura 12 – SiO <sub>2</sub> cristalino . . . . .	41
Figura 13 – SiO <sub>2</sub> com o defeito SW . . . . .	41
Figura 14 – Modelo Molecular usado por Lichtenstein et.al. [1] para estimar a energia da barreira do defeito SW na bicamada de sílica. . . . .	42
Figura 15 – Divacancia 585 na sílica (SiO <sub>2</sub> ). . . . .	43
Figura 16 – Divacancia 555-777 na sílica (SiO <sub>2</sub> ). . . . .	43
Figura 17 – Estados inicial e final. . . . .	44
Figura 18 – Imagens iniciais. . . . .	45
Figura 19 – Imagens relaxadas. . . . .	45
Figura 20 – Energia em função da coordenada da reação . . . . .	45
Figura 21 – Monocamada de MX <sub>2</sub> , vista superior. . . . .	48
Figura 22 – Monocamada de MX <sub>2</sub> , vista transversal. . . . .	48
Figura 23 – Vetores da rede hexagonal, espaço real. . . . .	49
Figura 24 – Vetores da rede hexagonal, espaço recíproco. Em vermelho o caminho $\Gamma - M - K - \Gamma$ . . . . .	49
Figura 25 – Estrutura de bandas eletrônicas MoS <sub>2</sub> . . . . .	50
Figura 26 – Densidade de estados eletrônicos MoS <sub>2</sub> . . . . .	50
Figura 27 – Estrutura de bandas eletrônicas MoSe <sub>2</sub> . . . . .	51
Figura 28 – Densidade de estados eletrônicos MoSe <sub>2</sub> . . . . .	51
Figura 29 – Estrutura de bandas eletrônicas MoTe <sub>2</sub> . . . . .	51
Figura 30 – Densidade de estados eletrônicos MoTe <sub>2</sub> . . . . .	51
Figura 31 – Relações de dispersão de fônons-MoS <sub>2</sub> . . . . .	52
Figura 32 – Relações de dispersão de fônons-MoSe <sub>2</sub> . . . . .	53

Figura 33 – Relações de dispersão de fônons- $MoTe_2$ . . . . .	53
Figura 34 – Fronteira de grão em MoS2. Imagem STEM-ADF e modelo atômico baseado na fronteira de grão com unidades periódicas contendo o defeito topológico tipo 5-7. . . . .	56
Figura 35 – Defeito tipo 5-7 vista superior. . . . .	56
Figura 36 – Defeito tipo 5-7 ligeiramente inclinado. . . . .	56
Figura 37 – Fronteiras de grão do tipo 5-7 com diferente periodicidade. O eixo pontilhado vertical (linha pontilhada vermelha) é a direção do defeito linear; o vetor (verde) determina a periodicidade do defeito; e as duas linhas pontilhadas (verde e roxa) determinam a orientação das regiões monocristalinas. . . . .	58
Figura 38 – (a) 2 tipos de Fronteiras de grão em monocamadas de $MX_2$ ( $M = Mo, W$ e $X = S, Se, Te$ ). (b) Detalhe da fronteira de grão em monocamada de $MX_2$ , onde a ligação induzida pelo defeito 5-7 é estabelecida entre dois átomos do metal de transição. (c) Detalhe de fronteira de grão em monocamada de $MX_2$ , onde a ligação induzida pelo defeito 5-7 é estabelecida entre dois átomos do elemento do grupo VI ( $S, Se, Te$ ). Note que temos duas ligações, uma em cada plano superior e inferior da monocamada. . . . .	60
Figura 39 – Modelo input QE . . . . .	71
Figura 40 – Modelo input SIESTA-1 . . . . .	72
Figura 41 – Modelo input SIESTA-2 . . . . .	73
Figura 42 – Modelo input SIESTA-3 . . . . .	74
Figura 43 – Modelo input VASPNEB . . . . .	75

# Lista de abreviaturas e siglas

AFM	Atomic Force Microscopy
ARPES	Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy
DFPT	Density Functional Perturbation Theory
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density of States
GB	Grain Boundary
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn-Sham
MEP	Minimum Energy Path
NEB	Nudged Elastic Band
STM	Scanning Tunneling Microscopy
OPW	Ortogonalized Plane Waves
PP	Pseudo-Potentials
SW	Stone-Wales
TMDs	Transition Metal Dichalcogenides

# Sumário

	<b>Introdução</b> . . . . .	<b>15</b>
	<b>Capítulo 1: Metodologia</b>	
	<b>Teoria do Funcional da Densidade(DFT)</b> . . . . .	<b>17</b>
1.1	<b>Teoremas de Hohenberg-Kohn(HK)</b> . . . . .	<b>18</b>
1.2	<b>Equações de Hartree e equações de Kohn-Sham</b> . . . . .	<b>21</b>
1.3	<b>Dois tipos de elétrons e dois tipos de bases: ondas planas e orbitais atômicos</b> . . . . .	<b>24</b>
	<b>Capítulo 2</b>	
	<b>Fônons: Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade</b> . . . . .	<b>26</b>
2.1	<b>Introdução</b> . . . . .	<b>26</b>
2.2	<b>Fônons no contexto da teoria do funcional da densidade</b> . . . . .	<b>27</b>
2.3	<b>Teoria de perturbações do funcional da densidade (DFPT)</b> . . . . .	<b>29</b>
	<b>Capítulo 3</b>	
	<b>Método NEB para determinação do estado da transição e da barreira de energia</b> . . . . .	<b>33</b>
3.1	<b>Esquema de projeção de forças do método NEB</b> . . . . .	<b>34</b>
	<b>Capítulo 4</b>	
	<b>Defeitos Topológicos em Bicamadas de Sílica</b> . . . . .	<b>37</b>
4.1	<b>Sílica: um sólido amorfo não cristalino</b> . . . . .	<b>37</b>
4.2	<b>Construção da super-célula</b> . . . . .	<b>39</b>
4.3	<b>Energia de formação de defeitos em uma bicamada de sílica</b> . . . . .	<b>41</b>
4.4	<b>Estado de transição e barreira para nucleação do defeito Stone Wales</b> . . . . .	<b>44</b>
	<b>Capítulo 5</b>	
	<b>Dicalcogenetos de Metal de Transição (TMDs):Estrutura Eletrônica, Fônons e Fronteiras de Grão.</b> . . . . .	<b>47</b>
5.1	<b>Dicalcogenetos de metal de transição (TMDs)</b> . . . . .	<b>47</b>
5.2	<b>Constantes de rede</b> . . . . .	<b>49</b>
5.3	<b>Estrutura de bandas</b> . . . . .	<b>50</b>
5.4	<b>fônons</b> . . . . .	<b>52</b>
5.5	<b>Fronteiras de grão em dicalcogenetos de metal de transição (TMDs)</b> . . . . .	<b>55</b>

	<b>Capítulo 6</b>	
	<b>Conclusões e Perspectivas</b> . . . . .	<b>61</b>
<b>6.1</b>	<b>Conclusões</b> . . . . .	<b>61</b>
<b>6.2</b>	<b>Perspectivas</b> . . . . .	<b>62</b>
	<b>Referências</b> . . . . .	<b>64</b>
	<b>APÊNDICES</b>	<b>67</b>
	<b>APÊNDICE A – DEMOSTRAÇÃO DO PRIMEIRO TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN</b> . . . . .	<b>68</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>69</b>
	<b>ANEXO A – MODELO DE ARQUIVOS DE ENTRADA</b> . . . . .	<b>70</b>

# Introdução

Cálculos de primeiros princípios prevêem resultados experimentais com elevada precisão. Esta 'mágica' mostra o poder das aproximações envolvidas e a utilidade dos métodos computacionais em física. Por outro lado, frente a problemas físicos reais, onde uma solução exata é parcial ou totalmente desconhecida, é sedutora a idéia geral de saber que em princípio é possível escrever no computador qualquer equação diferencial e tentar resolvê-la.

No contexto dos estudos de estrutura eletrônica, o cálculo de primeiros princípios constitui uma espécie de laboratório computacional, onde um sistema multieletrônico é simulado, e permite obter bandas de energia eletrônicas, gap de semicondutores, espectro de fônons, resposta linear, respostas de alta ordem, imagens simuladas de AFM, etc. Da mesma maneira que uma boa medida de laboratório mostra uma curva que precisa ser interpretada, uma curva obtida a partir de primeiros princípios é um primeiro passo que precisa uma explicação a partir de um modelo simplificado, que mostre o aspecto mais relevante.

O estudo de materiais semicondutores bidimensionais, especialmente os dicalcogenetos de metal de transição (TMDs), motivado inicialmente pelas propriedades elétricas do grafeno, tem se desenvolvido rapidamente devido a dois motivos principais: em primeiro lugar, apresentam um gap de valor moderado que pode ser usado na fabricação de dispositivos eletrônicos; em segundo lugar, na forma de monocamada estes materiais apresentam um gap direto o que possibilita seu uso em dispositivos optoeletrônicos. Mais especificamente, no estudo de novos materiais com potenciais aplicações tecnológicas é de vital importância o estudo das propriedades de transporte, que estão ligadas a mecanismos de espalhamento, tais como: defeitos da rede, vacâncias, impurezas, e interação elétron-fônon. Em particular, as vibrações do material são essenciais na caracterização do mesmo e contribuem ao espalhamento dos portadores de carga, o que dá sentido ao estudo das vibrações da rede e sua interação com a densidade eletrônica, tema conhecido genericamente como interação elétron-fônon. Para tal estudo um primeiro passo é calcular os modos normais de vibração e as respectivas relações de dispersão, que são obtidas neste trabalho, para três materiais da família dos TMDs:  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$  e  $MoTe_2$ .

Por outro lado, mediante a construção de supercélulas, o método permite uma aproximação ao tratamento de sólidos não cristalinos, como é o caso da sílica, que apresenta ordenamento de curto alcance, e que introduz de forma natural o problema dos defeitos topológicos em uma rede cristalina. Neste trabalho é estudado o defeito Stone-Wales na sílica, que consiste na rotação por um ângulo de  $90^\circ$  de ligações entre átomos em uma

camada do material, e que leva à transformação de 4 anéis hexagonais adjacentes em 2 pares de anéis pentagonais e heptagonais. Apresentamos aqui resultados para a energia de formação do defeito e sua barreira de nucleação.

Finalmente, é conhecido que a presença de defeitos pode alterar as propriedades eletrônicas de um material, criando grãos, que são regiões monocristalinas com determinado tamanho. Amostras de alta qualidade são caracterizadas por grandes tamanhos de grão, logo as propriedades elétricas estão fortemente determinadas pela estrutura atômica das fronteiras de grão. Vários trabalhos têm sido apresentados nesta área [2], [3], [4], mostrando como diferentes tipos de defeitos de fato presentes em TMDs (defeitos tipo 5-7, 8-4-4,6-8) explicam o ângulo de inclinação (*tilt angle*) entre as regiões monocristalinas. Também é conhecido o fato de que a presença de defeitos pode criar estados no meio do gap, alterando as propriedades óticas e de transporte do material, e abrindo a possibilidade de fabricar materiais com as propriedades desejadas, mediante a criação controlada de defeitos. Nesta dissertação são desenvolvidos os primeiros passos de um trabalho teórico nesta direção, considerando que as geometrias de fronteiras de grão são formadas por unidades periódicas constituídas por um defeito tipo 5-7 nos dicalcogenetos de metal de transição (TMDs).

Esta dissertação está dividida da seguinte maneira. Nos três primeiros capítulos apresentamos a metodologia utilizada no trabalho: teoria do funcional da densidade (DFT); os fônons como uma aplicação da teoria de perturbação do funcional da densidade; e o método NEB (*Nudged Elastic Band*), usado para determinar o estado de transição e a barreira de energia entre dois estados estáveis. Nos capítulos quatro e cinco mostramos os resultados da dissertação em dois grandes temas: defeitos topológicos em bicamadas de sílica e dicalcogenetos de metal de transição. Finalizamos com as conclusões do trabalho e algumas perspectivas.

# Capítulo 1: Metodologia

## Teoria do Funcional da Densidade(DFT)

O marco amplo em que o estudo da estrutura eletrônica de um sistema, mediante primeiros princípios, usando a teoria do funcional da densidade (DFT) (em inglês: *Density Functional Theory*), se enquadra, é a física computacional. Por trás está o fato de que poucos problemas físicos podem solucionar-se em forma exata, logo a necessidade de escrever as equações em forma discreta, para obter soluções numéricas de equações diferenciais, que envolvem funções cuja forma explícita é parcial ou totalmente desconhecida. Em particular nos estudos de estrutura eletrônica, anos de esforços de pesquisadores tem implementado e refinado os algoritmos até oferecer softwares práticos que permitem tratar grande diversidade de sistemas multieletrônicos através de um simples arquivo de entrada e alguns parâmetros convenientes. Programas como: o QUANTUM ESPRESSO [5], SIESTA [6] e VASP [7], são de uso comum na pesquisa em estrutura eletrônica e são os utilizados neste trabalho.

A ideia fundamental em que está baseada a DFT é que a densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  num ponto  $\mathbf{r}$ , contem em princípio, a mesma informação que a função de onda antisimétrica dos  $N$  elétrons interagentes. Esta abordagem do problema apresenta uma vantagem computacional enorme: enquanto a função de onda depende de  $3N$  coordenadas, a densidade depende somente de 3. Este método tem permitido resolver numericamente sistemas multieletrônicos complexos (átomos, moléculas e sólidos), sem recorrer a parâmetros externos obtidos experimentalmente, por esta razão é conhecido como cálculo de primeiros princípios. Este método 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 grandezas [8].

É interessante notar que em variados procedimentos experimentais de uso comum na pesquisa em matéria condensada, a variável física essencial que determina os resultados da medição é precisamente a densidade eletrônica. Em técnicas tais como: STM (Scanning Tunneling Microscopy), AFM (Atomic Force Microscopy) e Cristalografia de raios X, a informação requerida é obtida a partir da interação do medidor com a densidade eletrônica do material, para obter imagens da superfície e de sua estrutura cristalina.

A STM, por exemplo, permite obter imagens da superfície de um material com resolução atômica. Neste tipo de imagens a corrente de tunelamento está em relação direta com a densidade de carga eletrônica superficial ou com variações dela.

Por sua vez, a AFM permite obter imagens de superfícies mediante um mapeamento das forças existentes entre uma ponta (*tip*) e a superfície. Nas distâncias típicas entre a sonda e a amostra, as forças são interações de van der Waals entre os elétrons da sonda e a densidade eletrônica da superfície do material, o que dá origem a uma pequena força que é medida localmente e logo transformada numa imagem superficial.

Na cristalografia de raios x ondas eletrônicas interagem com as distribuições de carga dos átomos para prover informação acerca da composição de determinado material e de sua estrutura cristalina.

O que estamos tentando mostrar aqui é que, como sugere Walter Kohn na sua *nobel lecture*, computacionalmente falando, quando temos um número suficientemente grande de elétrons a densidade eletrônica aparece como um conceito físico mais legítimo que a função de onda de muitas partículas:

In general the many-electron wave function  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  for a system of  $N$  electrons is not a legitimate scientific concept, when  $N \geq N_0$ , where  $N_0 \approx 10^3$ . [9].

No sentido aqui apresentado, escrever o hamiltoniano do sistema em termos da densidade eletrônica seria o mais natural. Temos então o teorema de Hohenberg-Kohn que constitui a demonstração matemática formal de que é possível reformular o problema em termos da densidade eletrônica.

## 1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn(HK)

O primeiro teorema de HK estabelece essencialmente que é possível trocar a função de onda de  $N$  elétrons  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  pela densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  como a variável fundamental, ou seja, escrever a equação de Schrödinger em forma exata em termos somente da densidade, e obter todas as quantidades fisicamente interessantes, a energia por exemplo, a partir da densidade eletrônica no estado base.

Mais tecnicamente, este primeiro teorema estabelece que há uma relação um a um entre a densidade do estado fundamental  $n(\mathbf{r})$  de um sistema de elétrons interagentes, e o potencial externo  $v(\mathbf{r})$  ao qual este sistema está submetido, por exemplo o potencial periódico dos íons da rede. Assim, como o potencial externo fixa o hamiltoniano, estabelece-se uma relação um a um entre a densidade do estado fundamental e a função de onda do sistema de  $N$  elétrons, ou seja, para a função de onda do estado fundamental existe uma e só uma densidade associada. Matematicamente esta relação um a um entre a densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  e o potencial externo  $v(\mathbf{r})$  (ou a função de onda do estado fundamental) é estabelecida dizendo que o potencial (ou o estado fundamental) é um funcional único da densidade.

Qual seria o problema se não fosse uma função de onda única, ou seja, se houvesse duas funções de onda diferentes que levassem à mesma densidade do estado fundamental? A densidade não seria uma variável boa para substituir a função de onda como variável fundamental, pois uma única densidade levaria a duas (ou mais) funções de onda diferentes para um único estado que é o estado fundamental <sup>1</sup>.

O segundo teorema de HK é um teorema variacional: a densidade que minimiza a energia do sistema é precisamente a densidade do estado fundamental. A densidade do estado fundamental é obtida minimizando o funcional da energia com respeito à densidade e tomando esta derivada funcional igual a zero.

O hamiltoniano do sistema multieletrônico tem três termos, a energia cinética dos elétrons ( $\hat{T}$ ), a energia devida ao potencial externo ( $\hat{V}$ ) e a energia positiva devida à repulsão de Coulomb entre os elétrons ( $\hat{U}$ ):

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,J} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1.1)$$

A energia total do sistema é um funcional único da densidade e pode expressar-se nestes três termos:

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})] \equiv F[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})]; \quad (1.2)$$

onde o funcional  $F[n(\mathbf{r})]$  é um funcional universal, i.e., não depende do potencial externo, só depende dos elétrons e suas interações internas.

Saíndo do contexto da teoria do funcional da densidade é importante definir as energias de troca e correlação a partir da sua definição em termos das equações de Hartree e Hartree-Fock. É importante notar que as equações de Hartree introduzem todas as interações no hamiltoniano, mas usam uma função de onda de elétrons não interagentes (o produto direto de funções de onda associadas a cada elétron) para calcular a energia do sistema. Por sua vez ao levar em conta o princípio de exclusão de Pauli, as equações de Hartree-Fock levam em conta a indistinguibilidade dos elétrons e usam como função de onda um determinante de Slater, que é a função de onda de um sistema de partículas indistinguíveis mas ainda não interagentes. As equações de Hartree e Hartree-Fock são então aproximações ao problema completo cuja função de onda exata não é um produto direto. Levando isto em conta, vemos que o problema de Hartree diferencia-se do problema completo em que não leva em conta a indistinguibilidade nem a correlação entre os elétrons, assim como o problema de Hartree-Fock diferencia-se do problema completo em que não leva em conta as correlações entre os elétrons devidas às interações entre eles. Podemos

<sup>1</sup> Esta argumentação é para um estado base não degenerado, no caso de estado base degenerado o teorema é ainda válido

definir em primeiro lugar a energia de troca (*exchange*), como a diferença no valor esperado da energia calculada entre o determinante de Slater  $|\Psi_{HF}\rangle$  e o produto direto de funções de onda de elétrons distinguíveis  $|\Psi_H\rangle$ ,

$$E_x[n] = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle - \langle \Psi_H | \hat{H} | \Psi_H \rangle. \quad (1.3)$$

Em segundo lugar, definimos a energia de correlação como a diferença no valor esperado da energia calculada entre o estado fundamental exato  $|\Psi\rangle$  e aquele obtido com o determinante de Slater  $|\Psi_{HF}\rangle$ ,

$$E_c[n] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle. \quad (1.4)$$

Voltando de novo para a teoria do funcional da densidade, podemos então reescrever o funcional da energia como,

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] + V[n]; \quad (1.5)$$

onde,  $T_s[n]$  é o funcional da energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes, dado por:

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \varphi_i(\mathbf{r})^* \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}); \quad (1.6)$$

$U_H[n]$  é a energia de Hartree, ou seja, a energia de interação eletrostática entre duas densidades de carga  $n(\mathbf{r})$  e  $n(\mathbf{r}')$ , dada por:

$$U_H[n] = \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'; \quad (1.7)$$

e  $E_{xc}[n]$  é o funcional da energia de troca e correlação definido como:

$$E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + U[n] - U_H[n]. \quad (1.8)$$

A energia de troca e correlação contem a diferença entre as energias cinéticas das partículas com interação e sem interação, assim como a diferença entre as energias de interação eletrônica total e a energia de Hartree. Em outras palavras, o efeito das interações entre os elétrons é introduzir um termo na energia que provem da indistinguibilidade entre eles e da correlação introduzida pela interação que modifica a função de onda total. A determinação da dependência funcional explícita do termo de troca e correlação é um problema complexo e dá origem às aproximações de densidade local (LDA), expansão do gradiente da densidade (GGA) e outras [8].

A equação 1.5 escrita explicitamente fica assim:

$$E[n] = T_s[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[n]. \quad (1.9)$$

Os teoremas de HK garantem a existência e unicidade do funcional da energia: dado o estado fundamental de um sistema, existe um funcional único da energia em termos da densidade. É essencial ter logrado estabelecer que este funcional é único, pois estabelece que a nova descrição do problema em termos da densidade é uma descrição completamente equivalente à descrição antiga em termos da função de onda de muitas partículas, mas o teorema não estabelece qual é a forma explícita deste funcional, ou como podemos construí-lo.

No inverno de 1964, Kohn e Sham [10], baseados no trabalho de Hartree, tiveram a ideia de tratar o problema de muitos elétrons interagentes com a ajuda de um sistema auxiliar de equações feitas para estados de uma partícula, que inclui todos os outros efeitos num potencial efetivo. Vejamos em detalhe em que consistem as equações de uma partícula propostas por Kohn e Sham.

## 1.2 Equações de Hartree e equações de Kohn-Sham

Em 1928 Hartree propôs um conjunto de equações para uma partícula que descrevem aproximadamente a estrutura eletrônica dos átomos. Dado que a energia cinética dos elétrons é muito maior que a energia cinética dos íons (3 ordens de magnitude maior [11]), é possível considerar que os elétrons movimentam-se no potencial dos íons em posições fixas<sup>2</sup>. Nesta aproximação o movimento eletrônico desacopla-se do movimento iônico, de modo que a equação que descreve este sistema é a equação de Schrödinger para um sistema de N elétrons, assim:

$$\left( \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - V(\mathbf{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_N s_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_N s_N), \quad (1.10)$$

onde  $V(\mathbf{r}_i)$  é o potencial externo, por exemplo o potencial periódico da rede de íons. Se escolhermos a função de onda do sistema como o produto direto de funções de onda de um elétron só

$$\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_N s_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{r}_i, s_i); \quad (1.11)$$

<sup>2</sup> Conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer

e o valor esperado do hamiltoniano

$$E[\varphi_i] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle; \quad (1.12)$$

é minimizado com respeito a estas funções de onda,

$$\frac{\delta E[\varphi_i]}{\delta \varphi_i} = 0; \quad (1.13)$$

chegamos às equações de Hartree:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H[n(\mathbf{r})] \right) \varphi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \varphi_j(\mathbf{r}), \quad (1.14)$$

onde

$$n(\mathbf{r}) = \sum_j |\varphi_j(\mathbf{r})|^2, \quad (1.15)$$

e

$$V_H[n(\mathbf{r})] = e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.16)$$

Estas equações levam naturalmente a um problema de auto-consistência: cada elétron movimenta-se num potencial efetivo ou potencial médio. Estas equações resolvem-se por meio de iterações: a partir de funções de onda unieletrônica iniciais  $\varphi_j(\mathbf{r})$ , calcula-se a densidade  $n(\mathbf{r})$ , depois se obtém o potencial eletrônico gerado  $V_H[n(\mathbf{r})]$  e finalmente, resolve-se a equação de Schrödinger para obter novas funções de onda  $\varphi_j(\mathbf{r})$ . Este processo repete-se até atingir a condição de auto-consistência:

$$n(\mathbf{r})^{in} \simeq n(\mathbf{r})^{out}, \quad (1.17)$$

ou seja, a densidade eletrônica é praticamente a mesma na entrada e na saída do processo.

As equações de Hartree são essencialmente uma equação de Schrödinger unieletrônica para elétrons não interagentes que se movimentam no potencial efetivo  $v_{eff}(\mathbf{r})$  que inclui o potencial atrativo dos íons da rede e a interação Coulombiana repulsiva entre os elétrons. Assim:<sup>3</sup>

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_j \right) \varphi_j = 0. \quad (1.18)$$

<sup>3</sup> Onde temos escolhido usar unidades atômicas:  $\hbar = 2m = \frac{e^2}{2} = 1$   $m$  é a massa do elétron e  $e$  sua carga

Baseados nesta observação, Kohn e Sham foram orientados pela seguinte ideia: é possível extrair as equações de Hartree a partir do princípio variacional de HK para a energia, que é formalmente exato? Por outro lado, dado que as equações de Hartree tem a forma da equação para elétrons não interagentes num potencial efetivo, podemos aprender alguma coisa útil do sistema de elétrons não interagentes submetidos ao potencial externo  $v(\mathbf{r})$ ?

De acordo com o teorema de HK a energia mínima do sistema é atingida quando a densidade eletrônica é precisamente a densidade do estado fundamental. A ideia é minimizar funcionalmente a equação 1.9, com respeito à densidade, aplicando a técnica dos multiplicadores de Lagrange, com a restrição que as funções de onda  $\varphi_i$  estejam normalizadas. Assim:

$$\frac{\delta}{\delta n} \left[ E[n] - \epsilon_i \left( \int |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} - 1 \right) \right] = 0 \quad (1.19)$$

onde  $\epsilon_i$  é o multiplicador de Lagrange associado ao vínculo da função  $\varphi_i$ . É preciso calcular a derivada funcional da expressão 1.9, levando em conta que para calcular a derivada funcional de  $T_s[n]$ , aplica-se a regra da cadeia  $\frac{\delta T_s[n]}{\delta n} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta \varphi_i^*} \frac{\delta \varphi_i^*}{\delta n}$ . Este procedimento leva às equações de Kohn-Sham:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_j \right) \varphi_j = 0 \quad (1.20)$$

onde,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (1.21)$$

e

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}); \quad (1.22)$$

a energia do estado fundamental está dada por:

$$E = \sum_{j=1}^N \epsilon_j + E_{xc}[n(\mathbf{r})] - \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d\mathbf{r} v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}). \quad (1.23)$$

Note que a forma das equações de KS é idêntica à de partículas não interagentes, trocando o potencial  $v(\mathbf{r})$  pelo potencial efetivo  $v_{eff}(\mathbf{r})$ . Desprezando na expressão para a energia do estado fundamental 1.23 o termo  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ , conhecido como energia de troca e correlação, recuperamos as equações de Hartree. Do mesmo modo que as equações de Hartree, as equações de KS se resolvem por meio de iterações.

Para escrever explicitamente as equações de KS precisamos um conjunto de funções de onda de uma partícula  $\phi_j(\mathbf{r})$  que sejam o ponto de partida para o processo de auto-consistência. Vamos em seguida considerar dois tipos de bases usadas nos estudos de estrutura eletrônica: base de ondas planas e base de orbitais atômicos.

### 1.3 Dois tipos de elétrons e dois tipos de bases: ondas planas e orbitais atômicos

Nesta metodologia, o problema multieletrônico foi substituído por um problema unieletrônico que obedece às equações de KS que descreve um elétron qualquer do sistema. Mas, é possível simplificar ainda mais o problema considerando que os elétrons dentro de um sólido dividem-se em dois tipos: em primeiro lugar estão os elétrons do caroço (*core electrons*) que ocupam as camadas internas dos átomos e que são quimicamente inertes. A sua função é blindar o núcleo. Em segundo lugar, estão os elétrons de valência, que são os responsáveis pelas ligações químicas, que dão aos sólidos sua estrutura. Estes elétrons dão origem, por exemplo, às ligações covalentes que são fortemente localizadas (por exemplo ligações tipo  $\sigma$  entre os carbonos do grafeno, ou do diamante).

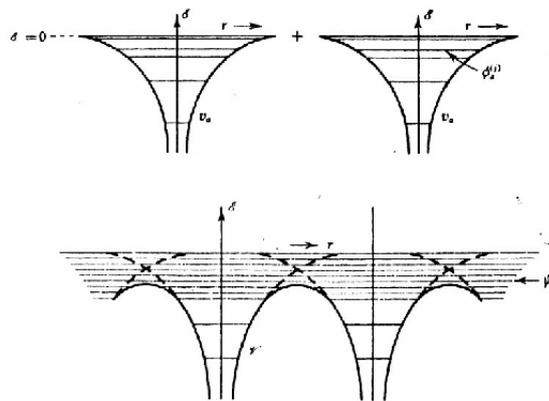


Figura 1 – Átomos independentes e estados de Bloch do cristal

Fonte: Figura adaptada de [12]

Se pensamos um sólido como uma estrutura estável, criada ao aproximarmos progressivamente um conjunto de átomos isolados (ver Figura 1) aparece um potencial igualmente periódico, mas com uma diferença: na região intersticial aparece um potencial relativamente pequeno e constante, de modo que temos duas regiões: a região iônica, onde os elétrons estão localizados ao redor do íon, e a região intersticial, onde o potencial é pequeno e aproximadamente constante. Logo, as funções de onda que descrevem elétrons fora do caroço devem ser aproximadamente ondas planas, e as funções de onda que descrevem os elétrons do caroço, que estão fortemente ligados ao núcleo, devem ser do tipo orbital atômico.

O uso de um tipo ou outro de base de funções para expandir os orbitais  $\varphi_i$  de Kohn-Sham, tem vantagens e desvantagens: a base de ondas planas é apropriada para descrever um material em *bulk*, pois descreve uma estrutura periódica infinita e permite um alto grau de resolução espacial do potencial, aumentando o número de ondas planas. As ondas planas permitem transformar as equações de KS de equações diferenciais em equações algébricas, o que é fácil de implementar no computador. Como desvantagem, para o tratamento de sistemas finitos (monocamadas, fitas, moléculas) o espaço vazio tem um alto custo computacional. Os programas Quantum Espresso [5], e VASP [7] usam uma base de ondas planas.

A base de orbitais atômicos, é localizada e decai a zero para longas distâncias, logo não gera custo computacional adicional para o tratamento do espaço vazio, sendo recomendável para tratamento de sistemas finitos. Uma desvantagem deste tipo de base é que devido à dependência da base na posição dos átomos, no cálculo das forças aparecem forças fictícias que devem ser corrigidas (*Pulay forces*) [13]. O programa SIESTA [6] usa uma base de orbitais atômicos.

Nosso interesse está centrado na descrição nos elétrons de valência. Como podemos descrever os elétrons de valência de modo que eles tenham um comportamento tipo onda plana na região intersticial e que tenham fortes oscilações na região próxima dos núcleos? Este comportamento fortemente oscilatório perto dos núcleos deve ser assim, porque os estados de valência tem necessariamente que ser ortogonais aos estados do caroço<sup>4</sup> (Figura 2).

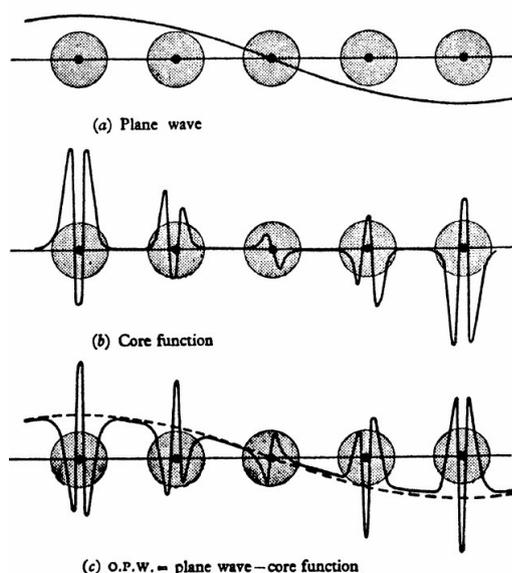


Figura 2 – Onda Plana Ortogonalizada.

Fonte: [12].

<sup>4</sup> Autoestados de um operador hermitiano associados a autovalores diferentes são ortogonais.

# Capítulo 2

## Fônons: Teoria de Perturbação do Funcional da Densidade

### 2.1 Introdução

Importantes propriedades físicas são determinadas pelas vibrações dos materiais, por exemplo, o calor específico, o coeficiente de expansão térmica, a resistividade elétrica e fenômenos em relação com a interação elétron-fônon. Por outro lado, o espectro vibracional de um material constitui uma maneira muito usada no laboratório para caracterizar o mesmo. No caso do MoS<sub>2</sub>, por exemplo, as amostras produzidas por exfoliação mecânica apresentam regiões de diferente número de camadas (ver Figura 3), e são caracterizadas por espectroscopia Raman. Em particular, é conhecido que a diferença entre as frequências normais dos modos  $A'_1$  e  $E'$  é usada para caracterizar uma monocamada, apresentando um valor de  $19\text{ cm}^{-1}$  [14]. Isto acontece porque ao aumentar o número de camadas o modo  $A'_1$ , que corresponde à vibração perpendicular ao plano, fica mais forte, e pelo contrario o modo  $E'$  fica mais fraco, dando uma diferença ótima para fazer a caracterização. O fortalecimento do modo  $A'_1$  é devido ao incremento na força restauradora na vibração perpendicular ao plano causada pelas interações de van der Waals entre as camadas. O enfraquecimento do modo  $E'$  é devido a que, a diferença com o modo  $A'_1$ , este modo envolve vibração do molibdênio que apresenta uma interação de Coulomb de longo alcance que diminui consideravelmente com o aumento do número de camadas [14].

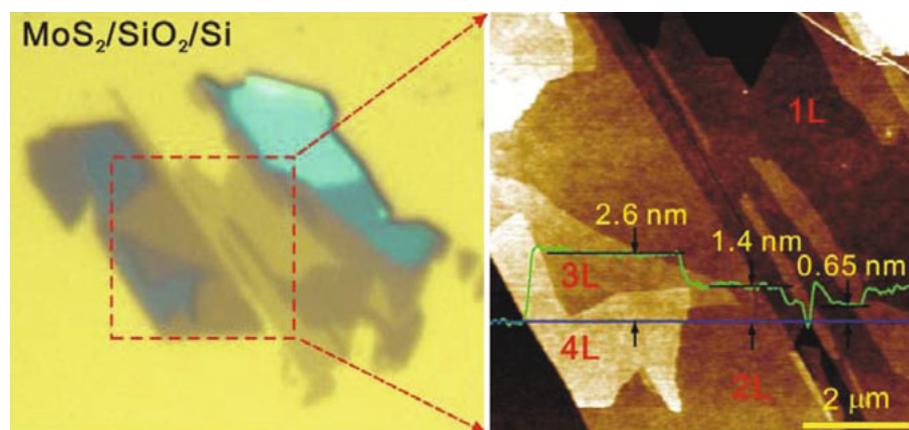


Figura 3 – Amostra de MoS<sub>2</sub>.

Fonte: [14].

## 2.2 Fônons no contexto da teoria do funcional da densidade

Dado que a energia cinética dos íons é muito menor que a energia cinética eletrônica, é aplicável a aproximação de Born-Oppenheimer. Nesta aproximação os núcleos estão fixos e as funções de onda eletrônicas só dependem parametricamente das posições nucleares. O movimento dos núcleos está dado por

$$\mathcal{H}_N = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + E(\{\mathbf{R}\}) \quad (2.24)$$

onde  $R_I$  é a coordenada do I-ésimo núcleo,  $M_I$  a sua massa,  $\{\mathbf{R}\}$  representa o conjunto de todas as coordenadas nucleares, e  $E(\{\mathbf{R}\})$  é a energia do estado fundamental do hamiltoniano do sistema de N elétrons interagentes no campo dos núcleos com coordenadas fixas  $\{\mathbf{R}\}$ :

$$H\{\mathbf{R}\} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i,I} v_I(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I) + E_N(\{\mathbf{R}\}), \quad (2.25)$$

onde  $\mathbf{r}_i$  é a coordenada do i-ésimo elétron,  $m$  sua massa,  $-e$  a carga eletrônica, e  $E_N(\{\mathbf{R}\})$  é a energia nuclear eletrostática:

$$E_N(\{\mathbf{R}\}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}; \quad (2.26)$$

$v_I$  é a interação de Coulomb elétron-núcleo. Porém, cada núcleo é considerado junto com seus elétrons de caroço, interagindo com os elétrons de valência com um pseudopotencial suave.

No estudo da estrutura eletrônica de um sólido estamos interessados em sua geometria de equilíbrio. Esta geometria de equilíbrio é atingida quando as forças sobre os núcleos (blindados pelos elétrons do caroço) sejam nulas. Estas forças são exercidas pelos outros núcleos, somadas às forças exercidas pelos elétrons de valência. A condição de equilíbrio é:

$$\mathbf{F}_I \equiv -\frac{\partial E(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} = 0. \quad (2.27)$$

Como as posições dos núcleos blindados estão perto do equilíbrio, é possível expandir a energia potencial do hamiltoniano eletrônico (que envolve o potencial nuclear e o potencial elétron-íon) na aproximação harmônica em torno às posições de equilíbrio. Esta expansão leva a expressar o movimento dos íons como um conjunto de osciladores independentes ou modos normais de oscilação que são conhecidos como fônons. A força no íon J na direção

cartesiana  $\beta$  devida ao deslocamento dos outros íons fora da posição de equilíbrio,  $U_K^\delta$ , é dada por:

$$F_J^\beta = - \sum_{K,\delta} C_{KJ}^{\beta\delta} U_K^\delta, \quad (2.28)$$

ou de maneira equivalente temos a matriz secular, ou matriz das constantes de força interatômicas (em inglês *interatomic force constants*-IFCs):

$$\sum_{K\delta} (C_{KJ}^{\beta\delta} - M_K \omega^2 \delta_{KJ} \delta_{\delta\beta}) U_K^\delta. \quad (2.29)$$

Como é usual na aproximação harmônica, as constantes de força interatômicas são dadas pela segunda derivada parcial da energia (neste caso a energia total do estado fundamental eletrônico)

$$C_{KJ}^{\beta\delta} \equiv \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial R_K^\beta \partial R_J^\delta} = - \frac{\partial F_K^\beta}{\partial R_J^\delta}. \quad (2.30)$$

Este sistema linear de equações tem solução única se o determinante da matriz hessiana é zero:

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_K M_J}} C_{KJ}^{\beta\delta} - \omega^2 \right| = \det \left| \frac{1}{\sqrt{M_K M_J}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial R_K^\beta \partial R_J^\delta} - \omega^2 \right| = 0. \quad (2.31)$$

Para obter a geometria de equilíbrio e as frequências normais de vibração, precisamos da primeira e segunda derivada da energia do sistema eletrônico com respeito às coordenadas nucleares.

Para calcular estas forças é usado o teorema de Hellman-Feynman. Este teorema estabelece que para calcular a derivada com respeito a um parâmetro, do valor esperado da energia de um sistema num estado estacionário, só temos que calcular a derivada explícita do hamiltoniano, a derivada implícita (ou seja, a dependência da função de onda no parâmetro) cancela-se em um estado estacionário:

$$\mathbf{F}_I \equiv - \frac{\partial E(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I} = - \langle \Psi\{\mathbf{R}\} | \frac{\partial H\{\mathbf{R}\}}{\partial \mathbf{R}_I} | \Psi\{\mathbf{R}\} \rangle. \quad (2.32)$$

Esta equação pode escreverse explicitamente como:

$$\mathbf{F}_I = - \int n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (2.33)$$

onde  $n(\mathbf{r})$  é a densidade eletrônica no estado fundamental, e  $V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  é uma maneira mais compacta de escrever a interação elétron-núcleo.

Agora, para obter a matriz das constantes de força (IFCs) precisamos da segunda derivada da equação anterior com respeito às coordenadas nucleares,

$$\frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} = -\frac{\partial \mathbf{F}_I}{\partial \mathbf{R}_J} = -\int \frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J}. \quad (2.34)$$

A equação anterior mostra que o cálculo das frequências normais de vibração requer conhecer a densidade de carga  $n(\mathbf{r})$  e sua resposta linear à deformação da geometria nuclear, ou seja,  $\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_J}$ .

Uma maneira direta de obter estas constantes de força é o método dos pequenos deslocamentos mais conhecido como *frozen phonons*. Para pequenos deslocamentos fora das posições de equilíbrio, as constantes de força expressam a relação linear entre estes deslocamentos e as forças que aparecem. O método consiste essencialmente em deslocar átomo por átomo (um de cada vez) mantendo todos os outros átomos do cristal fixos nas suas posições de equilíbrio, e calcular as forças que aparecem em todos os outros átomos do cristal. Se o deslocamento é pequeno, a matriz das constantes de força é calculada simplesmente como o quociente entre a força e o pequeno deslocamento  $u$ :

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = -\frac{F_I^\alpha}{u_J^\beta}. \quad (2.35)$$

$C_{IJ}^{\alpha\beta}$  é o quociente entre a força que aparece entre os átomos I e J, devido ao deslocamento,  $u_J^\beta$ , do átomo J na direção  $\beta$ , mantendo o átomo I fixo. Como o cristal é invariante por translações ao longo dos vetores da rede, é necessário somente deslocar os átomos dentro de uma das células unitárias e calcular as forças em todos os outros átomos do cristal. Devido a que o deslocamento de um átomo fora da posição de equilíbrio quebra a simetria translacional do cristal, para calcular estas constantes é necessário criar uma supercélula de modo que o vetor de onda  $\mathbf{q}$  para o qual a perturbação deve ser calculada seja um vetor com comprimento de onda comensurável com a supercélula.

S. Baroni, et. al. [15] desenvolveram um método alternativo para obter o espectro de fônons usando teoria de perturbações no funcional da densidade. Este método conhecido como resposta linear oferece uma maneira elegante de obter os fônons, sem necessidade de construir uma supercélula, e permite calcular fônons com comprimentos de onda arbitrários não necessariamente comensuráveis com uma supercélula.

## 2.3 Teoria de perturbações do funcional da densidade (DFPT)

A teoria geral para tratar a resposta linear a uma perturbação exposta aqui segue o trabalho de S. Baroni [15]. No contexto da teoria do funcional da densidade, o que deve

ser determinado é a mudança na densidade eletrônica, induzida por uma perturbação. A densidade eletrônica pode ser perturbada por exemplo pelas as vibrações da rede, representadas pela presença de um fônon de vetor de onda  $\mathbf{q}$ . A equação 2.34 mostra que a matriz das constantes de força é determinada pela resposta linear da densidade (primeira derivada de  $n(\mathbf{r})$ ). Assim como as equações de KS constituem um conjunto autoconsistente de equações, queremos obter um conjunto equivalente considerando a mudança na densidade induzida pela perturbação.

A variação na densidade eletrônica em primeira ordem, obtida a partir da primeira das equações de KS (Eq. 1.20) é dada por

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 4Re \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_n(\mathbf{r}). \quad (2.36)$$

A soma sobre  $n$  corre sobre todos os estados ocupados dos  $N$  elétrons, onde tem-se suposto que o sistema é não magnético de modo que cada nível aceita dois elétrons com spin oposto. Num sistema periódico o  $n$  corre sobre todos os estados ocupados e representa dois índices  $n \equiv v, \mathbf{k}$  onde  $v$  é o índice da banda (de valência), e  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda pertencendo à primeira zona de Brillouin. O operador diferença finita é definido como

$$\Delta^\lambda F = \sum_i \frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda_i} \Delta \lambda_i, \quad (2.37)$$

onde os  $\lambda_i$ 's representam o conjunto de parâmetros dos quais depende a função de onda e a energia do sistema. No caso dos fônons os  $\lambda_i$ 's representam as posições dos íons.

O hamiltoniano não perturbado é o hamiltoniano de KS

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v_{eff}(\mathbf{r}), \quad (2.38)$$

e a correção a primeira ordem no potencial efetivo é dada por

$$\Delta v_{eff}(\mathbf{r}) = \Delta v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \left. \frac{dv_{xc}(n)}{dn} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \Delta n(\mathbf{r}). \quad (2.39)$$

Para obter a variação da densidade em primeira ordem precisa-se da variação em primeira ordem da função de onda de KS, que é obtida usando teoria de perturbações padrão:

$$(H_{KS} - \epsilon_n) |\Delta \psi_n\rangle = -(\Delta v_{eff}(\mathbf{r}) - \Delta \epsilon_n) |\psi_n\rangle, \quad (2.40)$$

onde está explícito o fato de que o operador  $(H_{KS} - \epsilon_n)$  atuando sobre o estado não perturbado é zero, deixando somente a equação para a correção na função de onda.

Como é usual em teoria de perturbações a correção em primeira ordem na energia é obtida a partir da equação 2.40 multiplicando à esquerda por um estado  $\langle \psi_m |$  do hamiltoniano não perturbado, e tomando  $n=m$ . A correção de primeira ordem da energia é o valor esperado da perturbação calculada no estado não perturbado.

$$\Delta\epsilon_n = \langle \psi_n | \Delta v_{eff} | \psi_n \rangle. \quad (2.41)$$

Por sua vez, a correção de primeira ordem na função de onda é obtida a partir da mesma equação, tomando  $n \neq m$ . Esta é uma superposição entre todos os estados não perturbados do sistema, excluindo o estado considerado:

$$\Delta\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{m \neq n} \psi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \psi_m | \Delta v_{eff} | \psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}. \quad (2.42)$$

A soma corre sobre todos os estados do sistema, ocupados e vazios, a exceção do estado considerado. Inserindo esta equação na expressão para a correção de primeira ordem na densidade (Eq.2.36), obtém-se:

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \psi_n^*(\mathbf{r}) \psi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \psi_m | \Delta v_{eff} | \psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}. \quad (2.43)$$

É importante notar a diferença nestas duas somas; na primeira, a soma sobre  $n$  corre sobre todos os estados ocupados; na segunda, a soma sobre  $m$ , que vem da teoria de perturbações, corre sobre todos os estados não perturbados do sistema. Avaliando explicitamente alguns termos da equação 2.43 tem-se que as contribuições à densidade eletrônica correspondentes a termos entre estados ocupados cancelam-se, logo a soma sobre  $m$  pode ser feita somente sobre os estados de condução (estados desocupados). Ou seja, a perturbação não cria transições entre estados ocupados, logo a densidade eletrônica não responde à perturbação que atua somente nos estados ocupados.

Equações de KS	Equações DFPT
$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N/2}  \psi_n(\mathbf{r}) ^2$	$\Delta n(\mathbf{r}) = 4 \text{Re} \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\mathbf{r}) \Delta\psi_n(\mathbf{r})$
$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{ \mathbf{r}-\mathbf{r}' } d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r})$	$\Delta v_{eff}(\mathbf{r}) = \Delta v(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{ \mathbf{r}-\mathbf{r}' } d\mathbf{r}' + \left. \frac{dv_{xc}(n)}{dn} \right _{n=n(\mathbf{r})} \Delta n(\mathbf{r})$
$(H_{KS} - \epsilon_n)\psi_n(\mathbf{r}) = 0$	$(H_{KS} - \epsilon_n) \Delta\psi_n\rangle = -(\Delta v_{eff}(\mathbf{r}) - \Delta\epsilon_n) \psi_n\rangle$ $\Delta\epsilon_n = \langle \psi_n   \Delta v_{eff}   \psi_n \rangle$

Estas equações constituem um sistema autoconsistente que pode ser resolvido por iterações, do mesmo modo que as equações de KS, e são o ponto de partida para se estudar

qualquer tipo de resposta linear, em particular, o efeito das vibrações da rede na densidade eletrônica.

## Capítulo 3

# Método NEB para determinação do estado da transição e da barreira de energia

O Programa VASP oferece uma ferramenta conhecida como NEB [16] (*Nudged Elastic Band*), para encontrar qual é o caminho de mínima energia (*Minimum Energy Path-MEP*) seguido por um sistema que muda entre dois estados estáveis, por exemplo, uma transição de fase cristalina do  $SiO_2$  cristalino ao  $SiO_2$  com o defeito tipo SW. A transição entre dois estados segue um caminho determinado por algum parâmetro chamado coordenada da reação, no caso que nos ocupa seria o ângulo que vai formando o motivo atômico que vai girando entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , como na [Figura 4](#)

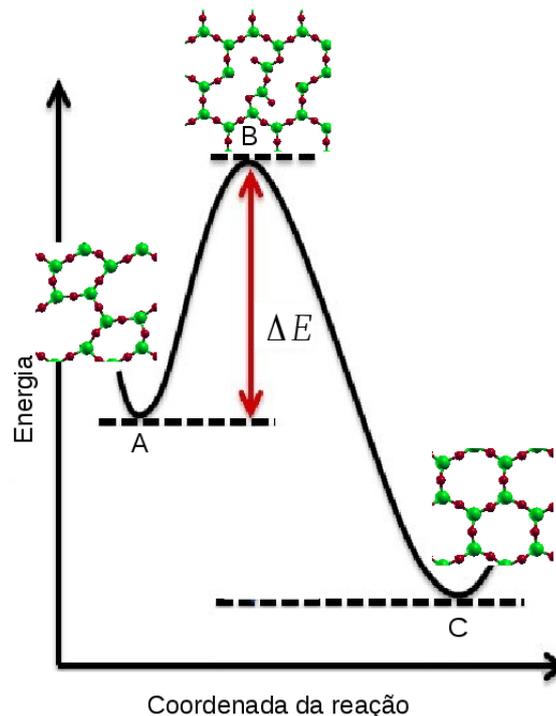


Figura 4 – Esquema geral da transição.  $\Delta E$  é a barreira de energia entre os dois estados.

O que temos em geral é a superfície de energia do sistema, neste caso uma hiper-superfície de energia que depende de  $360 \times 3 = 1080$  coordenadas independentes. Esta superfície apresenta dois mínimos: um deles global, que corresponde à sílica cristalina; e o outro, um mínimo local, que corresponde à sílica com o defeito SW, e nos perguntamos pelo caminho que o sistema percorre ao longo desta superfície para ir de um estado ao outro. Estes são chamados de estados inicial e final. O MEP tem duas propriedades úteis:

é um mínimo na energia em todas as direções perpendiculares à coordenada da reação, e passa sempre através de um ponto de sela.

O NEB é um método de cadeia de estados, em que um conjunto de imagens intermediárias entre os estados inicial e final são conectadas mediante bandas elásticas. Esta conexão garante que as imagens estejam igualmente distribuídas ao longo do caminho, e fazem descer ou subir os pontos iniciais até o caminho de mínima energia.

O NEB começa com as imagens distribuídas ao longo de um caminho inicial que une os estados inicial e final, geralmente uma relação linear em termos da coordenada da reação. A idéia é relaxar este caminho até o caminho de mínima energia. A relaxação é feita num esquema de projeção de forças que atuam perpendicularmente à banda e paralelamente a ela, como será explicado na seção seguinte. Intuitivamente é como se pelas forças elásticas das bandas, as imagens unidas entre si fossem forçadas a descer, restringidas à superfície da energia do sistema, até o caminho de menor energia.

Aplicando este método ao  $SiO_2$  usamos seis imagens entre os estados inicial e final, que foram geradas por um script que interpola entre os dois estados. Estes estados intermédios correspondem à rotação de um motivo atômico de 16 átomos (4 átomos de silício e 12 de oxigênio) em ângulos intermédios entre 0 e 90 graus, como corresponde ao defeito SW. Logo a coordenada da reação é pois o ângulo de rotação deste motivo atômico.

### 3.1 Esquema de projeção de forças do método NEB

O método NEB apresentado aqui segue a explicação do artigo do D. Sheppard et. al. [16]. A idéia é encontrar o caminho de mínima energia (MEP) entre duas estruturas estáveis. Este caminho de mínima energia apresenta duas propriedades importantes: passa através de um ponto de sela, que é o máximo de energia do caminho entre os dois estados estáveis, e é um mínimo na energia em todas as direções perpendiculares ao caminho. A primeira propriedade será usada para estimar a energia da barreira, tomando a imagem que, após a relaxação, apresente a maior energia. A segunda, será usada explicitamente pelo método NEB para encontrar o caminho de mínima energia.

Temos então um conjunto de imagens entre dois estados inicial e final, e queremos levar (relaxar) estas imagens até o MEP. Este processo é feito num esquema de projeção de forças perpendiculares e paralelas à banda, conforme a [Figura 5](#).

Mais detalhadamente, é definido um vetor unitário  $\hat{\tau}_i$  tangente ao caminho e orientado na direção da imagem de maior energia. A força na imagem  $i$  contém duas componentes: a força real devido ao potencial do sistema e a força das bandas elásticas das imagens  $i$  e  $i - 1$ . Como o interesse é achar o caminho onde a força perpendicular a

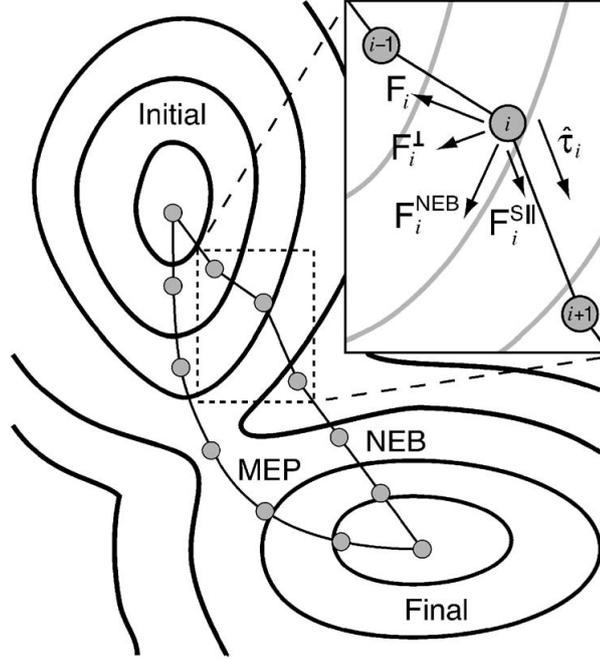


Figura 5 – Esquema de projeção de forças NEB.

Fonte: [16].

ele é zero, definimos a força NEB, sobre a imagem  $i$  como:

$$\mathbf{F}_i^{NEB} = \mathbf{F}_i^\perp + \mathbf{F}_i^{S\parallel}, \quad (3.44)$$

onde  $\mathbf{F}_i^\perp$  é a componente perpendicular da força, devida ao potencial

$$\mathbf{F}_i^\perp = -\nabla_{\mathbf{R}_i} E(\mathbf{R}) + \nabla_{\mathbf{R}_i} E(\mathbf{R}) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_i \hat{\boldsymbol{\tau}}_i, \quad (3.45)$$

e  $\mathbf{F}_i^{S\parallel}$  é a força elástica paralela à banda, dada pela diferença entre as coordenadas das imagens  $i$ , com as imagens  $i - 1$  e  $i + 1$ .

$$\mathbf{F}_i^{S\parallel} = k(|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|) \hat{\boldsymbol{\tau}}_i \quad (3.46)$$

Note que a força da banda elástica não interfere com a relaxação das imagens na direção perpendicular ao caminho, e a configuração relaxada das imagens satisfaz  $\nabla V(\mathbf{R}_i)|_\perp = 0$ . Ou seja, as imagens vão sendo relaxadas normalmente pelo algoritmo do DFT, mas a presença das bandas elásticas faz com que a relaxação pare quando a componente normal ao caminho seja zero, que é uma condição mais fácil de atingir que a condição usual de relaxação (mínimo em todas as direções). A força das bandas elásticas não interfere com a relaxação, interfere com a posição das imagens ao longo do caminho.

Uma vez terminado o processo de relaxação, utilizamos a imagem de maior energia, e esta será um boa primeira aproximação ao ponto de sela, e a energia deste ponto constitui o máximo da energia ao longo do MEP. Para ter uma melhor aproximação a este ponto é

feita uma pequena modificação no NEB, conhecida como *Climbing Image NEB* [17], que consiste em inverter a força elástica na imagem de maior energia para que ela suba mais rápido até o ponto de sela. O programa, depois de algumas iterações, identifica qual é a imagem de maior energia e muda o esquema da força somente para esta imagem assim:

$$\mathbf{F}_{i_{max}} = -\nabla_{\mathbf{R}_i} E(\mathbf{R}_{i_{max}}) + 2\nabla_{\mathbf{R}_i} E(\mathbf{R}_{i_{max}})|_{\parallel} = -\nabla_{\mathbf{R}_i} E(\mathbf{R}_{i_{max}}) + 2\nabla_{\mathbf{R}_i} E(\mathbf{R}_{i_{max}}) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_{i_{max}} \hat{\boldsymbol{\tau}}_{i_{max}}, \quad (3.47)$$

onde  $\mathbf{F}_{i_{max}}$  é a força total devida ao potencial com a componente, ao longo da banda elástica, invertida. Neste trabalho foi usado o NEB com a correção do *Climbing*.

# Capítulo 4

## Defeitos Topológicos em Bicamadas de Sílica

### 4.1 Sílica: um sólido amorfo não cristalino

Dentro do contexto dos materiais bidimensionais podemos aplicar ao estudo do  $SiO_2$  (*vitreous silica*) a mesma metodologia aplicada para os TMDs. Este material tem sido amplamente estudado por ser um dos mais abundantes materiais encontrados na natureza, frequentemente como quartzo, sendo muito utilizado na fabricação de dispositivos eletrônicos. A sílica vitrosa é um sólido amorfo não cristalino, diferindo dos cristais por não possuir ordenamento de longo alcance (*long range order*), mas conservando localmente a estrutura básica de tetraedro onde um átomo de silício ocupa o centro e quatro átomos de oxigênio ocupam os vértices, como na [Figura 6](#) abaixo.

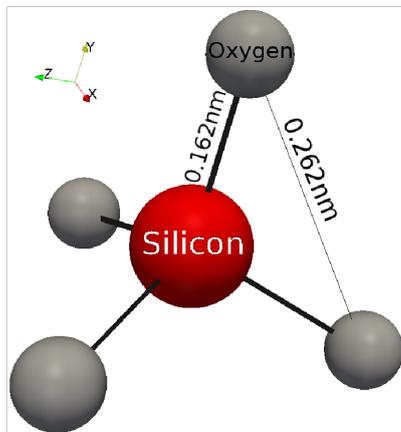


Figura 6 – Estrutura tetraédrica básica do  $SiO_2$

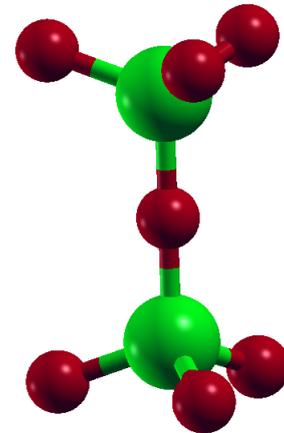


Figura 7 – Estrutura Tetraédrica completa do  $SiO_2$

É um resultado bem estabelecido que a sílica vitrosa é bem descrita como uma rede contínua aleatória (*Continuous random-network-CRN*) em que cada átomo de silício é tetraedralmente ligado a quatro átomos de oxigênio, e um dos átomos de oxigênio é compartilhado, fazendo a ponte entre dois tetraedros invertidos e formando uma bicamada, como mostrado na [Figura 7](#).

Porém, uma compreensão básica de porque o  $SiO_2$ , abaixo de sua temperatura de fusão, vitrifica e não cristaliza é ainda um problema fundamentalmente aberto [18]. Um trabalho relativamente recente [1], apresenta uma comprovação microscópica de uma hipótese assumida nos trabalhos pioneiros sobre o tema: a natureza das ligações entre

os átomos da sílica vitrosa é essencialmente a mesma que no cristal. No trabalho citado, uma imagem de STM em ultra-alto vácuo, de uma bicamada de sílica crescida sobre um substrato de rutênio, mostra que a superfície da bicamada apresenta um conjunto bidimensional de polígonos, que nos lembra a morfologia de uma monocamada de grafeno quando obtida por redução do óxido de grafeno ou quando bombardeada com um feixe eletrônico de alta energia, ver (Figura 8).

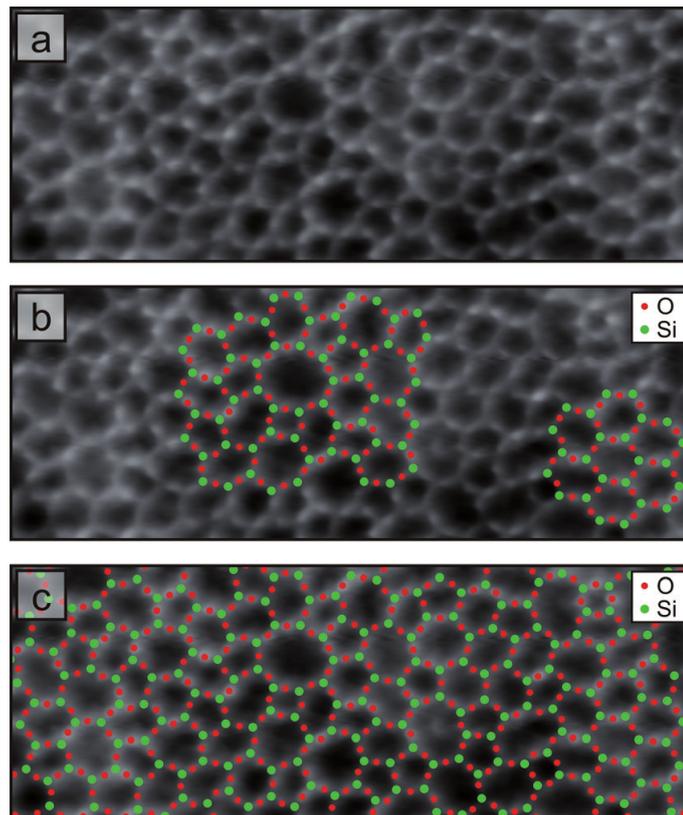


Figura 8 – Imagem de STM com resolução atômica de um filme de  $SiO_2$  sobre  $Ru(001)$ .

Fonte: [1]

Dado que o  $SiO_2$  conserva a ordem a curto alcance, ou seja, conserva os tetraedros, é razoável pensar que um primeiro tipo de defeito que pode se apresentar neste material, comparado com o material cristalino, são rotações destes tetraedros que levam a estruturas estáveis. O defeito tipo Stone-Wales (SW) é deste tipo: ele consiste numa rotação de uma das ligações um ângulo de 90 graus. No caso do  $SiO_2$ , o material em forma cristalina apresenta uma estrutura superficial de hexágonos <sup>5</sup> que lembra a estrutura do grafeno. A introdução do defeito origina dois pares adjacentes de pentágono-heptágono (5-7), como mostrado na Figura 9.

<sup>5</sup> olhando para os átomos de silício ou de oxigênio.

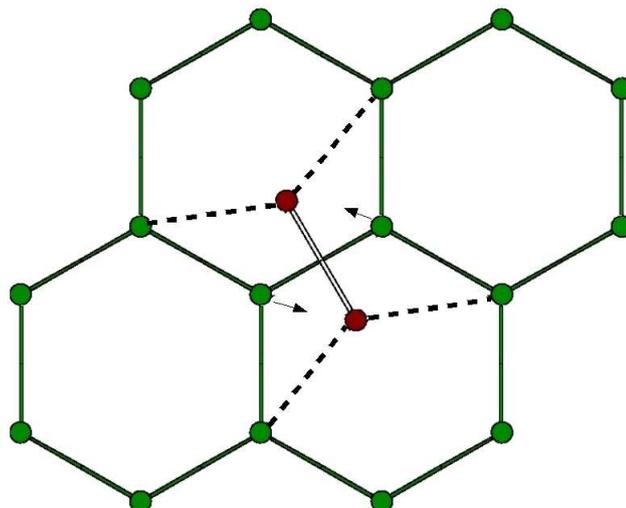


Figura 9 – Defeito tipo Stone-Wales (SW) no grafeno.

Fonte: [19]

Para estudar com mais detalhe o problema da cristalização ou vitrificação da sílica, devemos considerar as energias de formação das estruturas possíveis. A estrutura com a menor energia, logo a mais estável em princípio, é a sílica cristalina. Como uma primeira aproximação a este complexo problema vamos estudar a estrutura do defeito tipo SW, calcular sua energia e estimar sua barreira de formação. Este representa o primeiro passo, para um estudo mais completo de sílica amorfa, onde são consideradas as energias de formação de estruturas similares com outro tipo de defeitos, o que será tema de um trabalho futuro.

## 4.2 Construção da super-célula

Dentro do contexto da DFT e dos programas que são usados, para estudar defeitos é preciso construir uma supercélula. Os programas disponíveis estão formulados para o tratamento de estruturas periódicas tridimensionais. Aparecem então duas perguntas: em primeiro lugar, como levar em conta que o sistema é bidimensional; e em segundo lugar, como introduzir um defeito, que constitui uma quebra na periodicidade do sistema? Para que o sistema seja bidimensional é necessário distanciar as imagens no eixo  $z$  (perpendicular ao plano do sistema) a uma distância suficiente para que não tenhamos interações entre elas (geralmente  $10 \text{ \AA}$  é suficiente), levando em conta que se usamos uma base de ondas planas o custo computacional aumenta com o espaço vazio. Por outro lado, para introduzir o defeito constrói-se uma supercélula suficientemente grande, de modo que possamos ter o defeito isolado. O modelo teórico de um material com defeitos será um material que tem uma distribuição regular dos defeitos, coisa que não acontece na realidade, mas que tem a vantagem de isolar um tipo de defeito e estudar seus efeitos nas propriedades eletrônicas

do material.

Definimos a palavra *motivo*, como a unidade ou conjunto de átomos que va a ser virado na criação do defeito. Em alguns livros de estado sólido esta palavra é usada em forma equivalente à da célula unitária, a partir da qual o cristal é gerado pela repetição periódica segundo os vetores da rede, sua tradução em português seria arranjo. A estrutura do  $SiO_2$  cristalino, pode ser gerada com uma base qualquer que mantenha a estequiometria, por exemplo, uma base de 24 átomos, 8 de silício e 16 de oxigênio, como aparece na Figura 10, com vetores da rede numa configuração retangular, de modo que tenhamos um *motivo* atômico que possa gerar todo o sólido. Fazemos esta escolha para efeitos de comparação dos resultados com os do artigo [1]. Replicando está célula 5 vezes à direita e 3 vezes para cima, temos uma supercélula de 360 átomos, como mostrado na Figura 11.

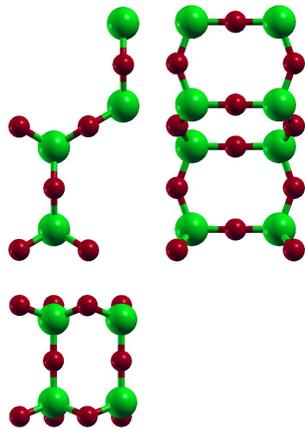


Figura 10 – Base retangular de 24 átomos.  
Vista superior, lateral e frontal.

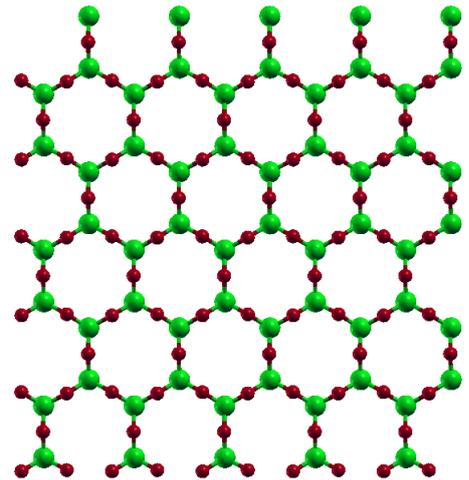
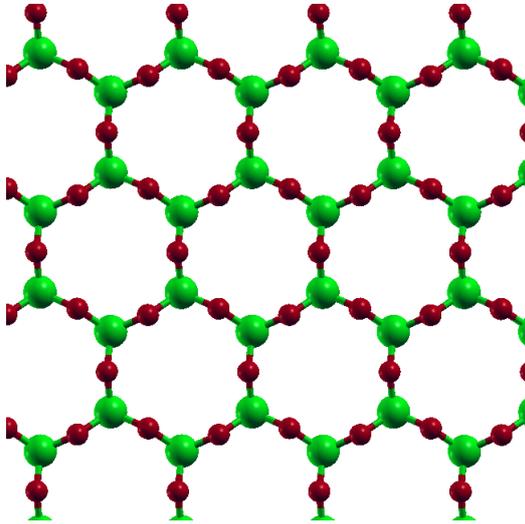
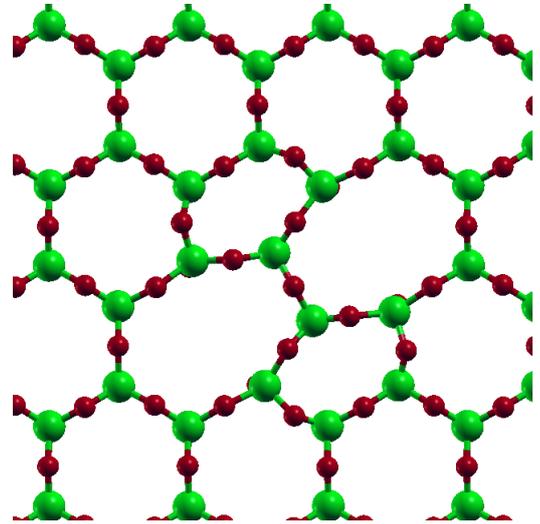


Figura 11 – Supercélula de  $SiO_2$  com 360 átomos.

Uma vez montada a supercélula, o sistema é submetido à relaxação, ou otimização geométrica. Procuramos um conjunto de posições  $(x,y,z)$  dos 360 átomos e um conjunto de vetores da rede que levem o sistema ao estado de menor energia, que se obtêm quando as forças sobre cada um dos átomos é nula. Este estado é alcançado dentro de uma certa precisão; valores típicos de convergência são: forças sobre os átomos menores que 0,02 eV/Å, e pressão menor que 1 ou 0,1 kbar. Este procedimento requer paciência e experiência, a procura pelas coordenadas é o programa mesmo que faz, mas parâmetros como a energia de corte e número de k-points devem ser encontrados de maneira que se tenha o menor custo computacional possível com a maior qualidade possível. Não tem sentido, por exemplo, aumentar o número de k-points de  $8 \times 8 \times 1$  para  $24 \times 24 \times 1$  as variações na energia do sistema a partir de  $8 \times 8 \times 1$  são menores que 0,0001 eV. Naturalmente, esta afirmação é válida se no nosso estudo estamos interessados somente na energia.

Finalmente é criado o defeito na supercélula mediante a rotação de um *motivo* atômico de 16 átomos (4 silícios e 12 oxigênios) por um ângulo de 90 graus, como mostrado nas [Figura 12](#) e [Figura 13](#). Esta estrutura deve igualmente ser otimizada geometricamente para produzir uma estrutura estável.

Figura 12 –  $SiO_2$  cristalinoFigura 13 –  $SiO_2$  com o defeito SW

### 4.3 Energia de formação de defeitos em uma bicamada de sílica

A energia de formação do defeito Stone-Wales, é definida como a diferença entre a energia total do sistema com o defeito e a energia total do  $SiO_2$  cristalino (*Bulk* bidimensional):

$$E_f^{SW} = E_N^{SW} - E_N^B, \quad (4.48)$$

onde o subíndice  $N$  indica que a energia depende do número de unidades de  $SiO_2$ . Neste caso como as duas supercélulas têm o mesmo número de átomos (360), basta simplesmente fazer a diferença entre as energias totais. A energia de formação do defeito foi calculada com os programas VASP e SIESTA, que são apresentados junto com o resultado do artigo [1], na [Tabela 1](#) abaixo. O método utilizado pelo artigo é diferente do usado aqui. Lichtenstein et.al. criaram uma molécula hexagonal de sílica com uma borda na direção zig-zag e saturando as ligações com hidrogênios. No meio desta molécula um *motivo* atômico hexagonal é girado a um ângulo de 45°, como pode conferir-se na [Figura 14](#). A energia do estado da transição é a energia desta configuração.

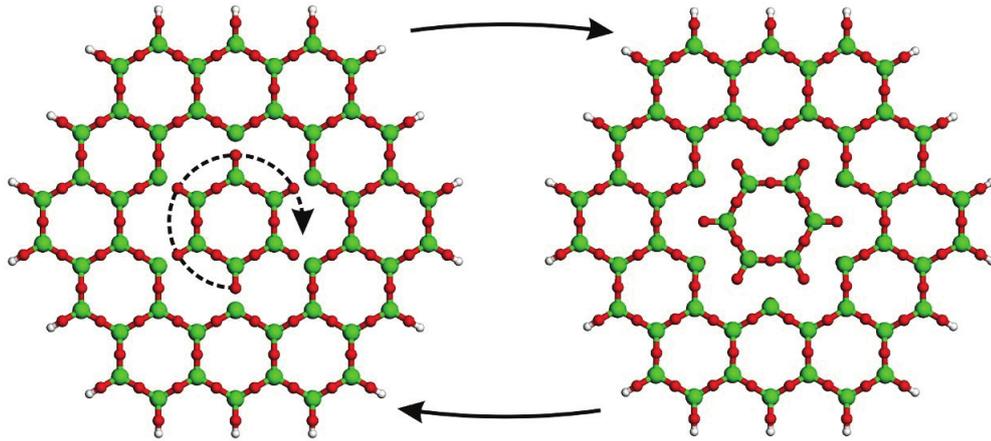


Figura 14 – Modelo Molecular usado por Lichtenstein et.al. [1] para estimar e energia da barreira do defeito SW na bicamada de sílica.

Fonte: Material suplementar de [1].

Tabela 1 – Energia de formação do defeito tipo 5-7 na sílica.

	VASP	SIESTA	Artigo [1]
$E_f^{SW}$ (eV)	1.07	2.1	1.83

A energia de formação do defeito SW é de aproximadamente 2 eV, apresentando-se um valor de 1,07 eV, obtido pelo programa VASP. A diferença com o valor obtido no artigo é devida a que a rede não está suficientemente relaxada. Com o programa SIESTA obtivemos um valor de 2,1 eV, mais aproximado ao valor do artigo. Neste cálculo foi usado o programa VASP junto com o funcional de troca e correlação implementado por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE), e usaram-se os seguintes parâmetros: (ENCUT) energia de corte para a base de ondas planas 400 eV; (EDIFF) critério de convergência nos valores da energia total de  $10^{-4}$  eV, (negative EDIFF) critério de convergência nas forças de  $10^{-2}$  eV/Å, e uma grade de pontos K de 1 x 1 x 1.

É interessante comparar esta energia de formação com a energia para formar o mesmo tipo de defeito em grafeno. Para o grafeno a energia de formação do defeito SW é de 4,7 eV [19]. O valor é maior porque as ligações covalentes carbono-carbono do grafeno são muito mais fortes do que as ligações silício-oxigênio presentes na sílica, logo deformações nos ângulos e no comprimento da ligação carbono-carbono têm um alto custo energético.

A similaridade de alguns materiais bidimensionais com o grafeno constitui um guia importante para a criação e o estudo de defeitos. No caso do grafeno uma divacância (DV), por exemplo, é introduzida pela extração de dois átomos de carbono. Este defeito é conhecido como divacância tipo 585, porque no lugar dos hexágonos do grafeno perfeito, são formados dois pentágonos unidos por um octágono. É possível gerar um novo tipo de defeito, a partir do defeito 585, girando uma unidade de dois átomos de carbono por

um ângulo de  $90^\circ$ . Estes defeitos foram construídos na sílica como pode observar-se na Figura 15, e na Figura 16.

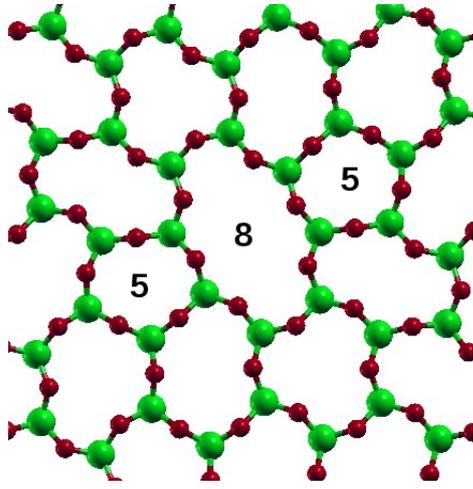


Figura 15 – Divacância 585 na sílica ( $SiO_2$ ).

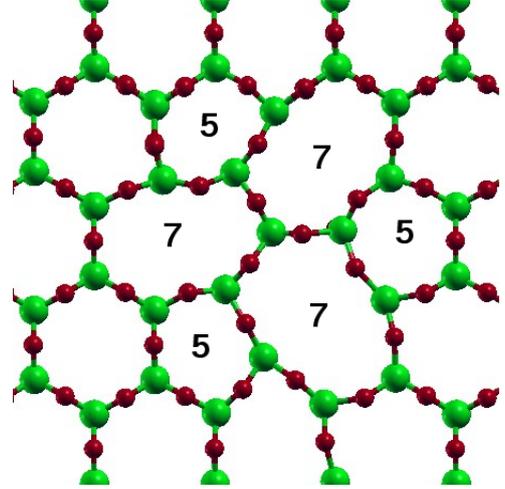


Figura 16 – Divacância 555-777 na sílica ( $SiO_2$ ).

Um seguinte passo na criação de defeitos na sílica seria construir uma “divacância” tirando uma unidade equivalente aos dois átomos de carbono, do grafeno. Fizemos isso para criar estruturas tipo divacância 585, e a divacância 555-777 gerada aplicando uma rotação de Stone-Wales na estrutura 585. A energia de formação do defeito 585 é dada por:

$$E_f^{DV} = E_N^{DV} - N\mu_{SiO_2}, \quad (4.49)$$

$$\mu_{SiO_2} = \frac{E_N^{bulk}}{N} \quad (4.50)$$

onde  $N$  é o número de unidades de  $SiO_2$  presentes nas duas estruturas com divacância, estas têm 348 átomos (116 átomos de silício e 232 átomos de oxigênio), o que nos leva a  $N=116$  unidades de  $SiO_2$ ;  $\mu_{SiO_2}$  é o potencial químico obtido a partir da monocamada de  $SiO_2$  cristalino. Para estas estruturas utilizamos o programa SIESTA usando o funcional de troca e correlação implementado por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE). Os parâmetros usados foram os seguintes: (MeshCutoff) energia de corte para a base (DZP) de orbitais atômicos localizados, de 200 Ry; critério de tolerância na convergência da matriz densidade de  $10^{-4}$ ; critério de tolerância nas forças de  $0.03$  eV/Å; grade de k-points de  $2 \times 2 \times 1$ .

Tabela 2 – Energia de formação das divacâncias 585 e 555-777 na sílica.

Defeito	sílica	grafeno
SW	2.1 eV	4.8 eV
585	3.11 eV	7.2-7.9 eV
555-777	1.42 eV	6.4 -7.5 eV

De acordo com a [Tabela 2](#), a divacância do tipo 555-777 tem menor energia que a 585, tanto na sílica quanto no grafeno, mostrando que é uma estrutura mais estável. Da mesma maneira que o defeito SW, a energia de formação das divacâncias na sílica é bem menor que no grafeno, como é de esperar devido a que as ligações covalentes carbono-carbono são mais fortes que as ligações silício-oxigênio.

#### 4.4 Estado de transição e barreira para nucleação do defeito Stone Wales

Neste cálculo foi usado o programa VASP junto com o funcional de troca e correlação implementado por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE), e usaram-se os seguintes parâmetros: (ENCUT) energia de corte para a base de ondas planas 400 eV; (EDIFF) critério de convergência nos valores da energia total de  $10^{-4}$  eV, (negative EDIFF) critério de convergência nas forças de  $10^{-2}$  eV/Å, e uma grade de pontos K de 1 x 1 x 1. Os estados inicial e final são o  $SiO_2$  sem o defeito, e com ele. A coordenada da reação é o ângulo que o *motivo* atômico gira, entre  $0^\circ$  para o  $SiO_2$  cristalino e  $90^\circ$  para o  $SiO_2$  com o defeito.

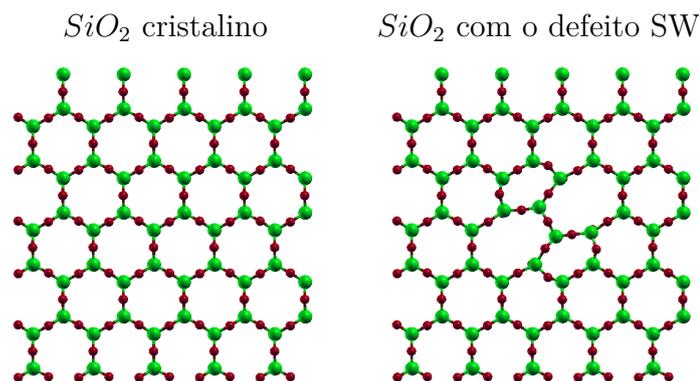


Figura 17 – Estados inicial e final.

A partir dos pontos inicial e final é gerada uma sequência de 6 imagens não relaxadas entre o  $SiO_2$  cristalino e o  $SiO_2$  com o defeito SW, mostradas na [Figura 18](#) abaixo.

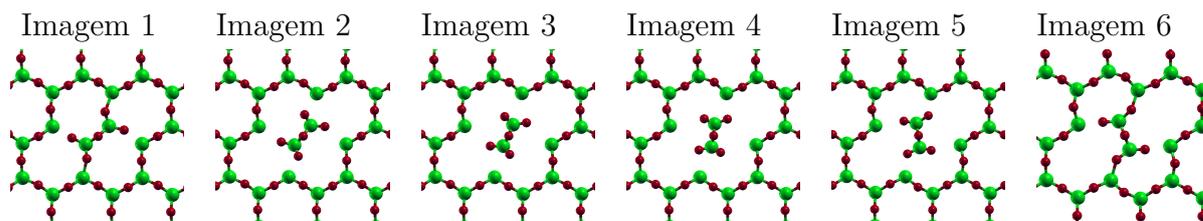


Figura 18 – Imagens iniciais.

Utilizando o NEB as imagens são relaxadas a configurações próximas ao caminho de energia mínima (MEP) entre os estados inicial e final, como mostradas na [Figura 19](#).

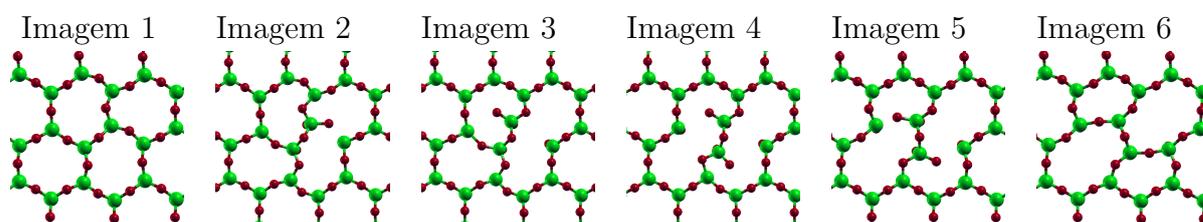


Figura 19 – Imagens relaxadas.

O caminho de mínima energia (MEP) entre os estados inicial e final passa através de um ponto de sela. O ponto de sela é o máximo da curva de transição entre os estados em função da coordenada da reação, logo a imagem relaxada que apresente a maior energia é a imagem mais próxima do ponto de sela e oferece uma aproximação à energia da estrutura neste ponto.

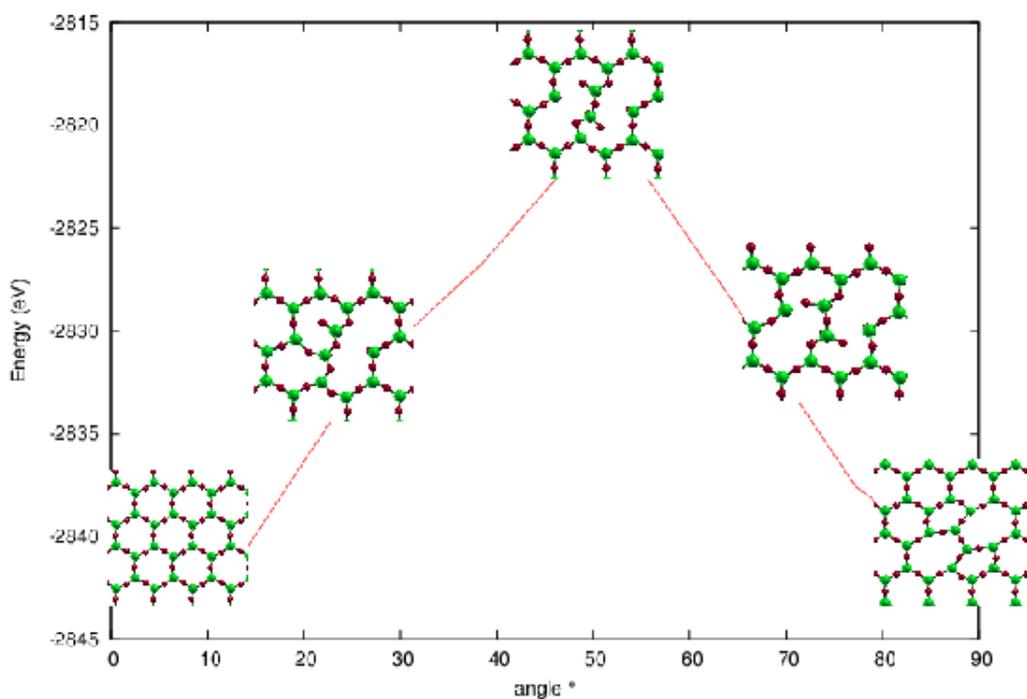


Figura 20 – Energia em função da coordenada da reação

O tamanho da barreira será a diferença entre a energia máxima (neste caso -2819,75 eV associada à imagem 4) e a energia da estrutura com o defeito. O Tamanho da barreira é:

$$E_{Max} - E_{SW} = -2819,75eV - (-2842,07eV) = 22,32eV \quad (4.51)$$

No artigo [1], o valor estimado da barreira é: 2704 KJ/mol = 28,03 eV, estimada por um método diferente descrito na seção anterior.

O valor obtido neste trabalho é próximo ao valor do artigo. De acordo com [1], a bicamada com o defeito SW apresenta uma energia de formação de 1,83 eV, e supercélulas similares apresentam energias de formação entre 2,6 e 3,2 eV. Como a diferença na energia entre diferentes estruturas amorfas é menor que sua energia de formação, é sugerido que a fase amorfa da sílica é uma fase metaestável. A energia necessária para transformar um filme com o defeito SW numa bicamada perfeita é da ordem de 22 eV, logo se o defeito se forma, o retorno à sílica cristalina têm um custo energético alto. A bicamada amorfa terá preferência por diversas configurações poligonais que estão próximas na energia.

# Capítulo 5

## Dicalcogenetos de Metal de Transição (TMDs): Estrutura Eletrônica, Fônons e Fronteiras de Grão.

### 5.1 Dicalcogenetos de metal de transição (TMDs)

Uma das limitações do grafeno é que não apresenta gap de energia, o que é essencial na hora de pensar em dispositivos eletrônicos e ópticos. É aqui que aparece em cena uma família de materiais inorgânicos conhecidos como dicalcogenetos de metal de transição (TMDs). Estes materiais, em estado puro, são semicondutores com um gap de energia da ordem de 1 eV. Em particular, com o  $MoS_2$  tem sido desenvolvidos transistores de efeito de campo (FET) [20]. Por outro lado, em forma de monocamada, os TMDs estudados aqui, apresentam um gap direto no ponto K da primeira zona de Brillouin, o que faz deles materiais ideais na fabricação de dispositivos opto-eletrônicos [21].

Em sua forma tridimensional estes materiais apresentam uma estrutura hexagonal, feita de camadas que interagem via forças de van der Waals. Uma monocamada de um TMD, identificado como  $MX_2$ , está composta de uma camada central ocupada pelo metal de transição (M=Mo ou W), entre duas camadas de um átomo do grupo 6 da tabela periódica (X=S, Se, Te).

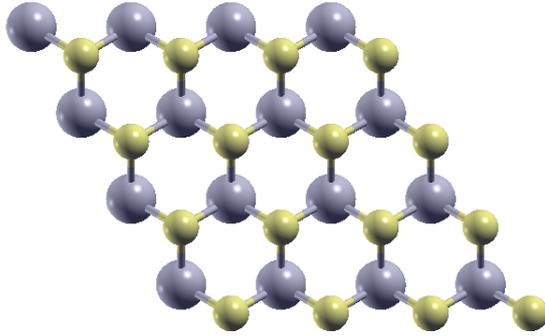


Figura 21 – Monocamada de MX2, vista superior.

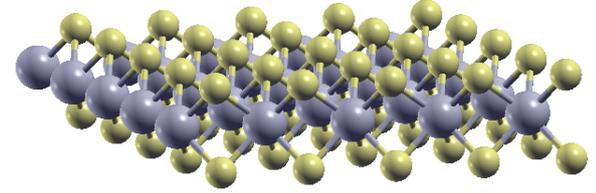


Figura 22 – Monocamada de MX2, vista transversal.

O cristal bi-dimensional é gerado mediante a repetição periódica de uma base de três átomos, um M e dois X, de acordo com os vetores da rede (em unidades da constante de rede  $a$ ):

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= 1\hat{\mathbf{i}} + 0\hat{\mathbf{j}} \\ \mathbf{a}_2 &= -\frac{1}{2}\hat{\mathbf{i}} + \frac{\sqrt{3}}{2}\hat{\mathbf{j}}\end{aligned}\quad (5.52)$$

O vetor no eixo  $z$  é escolhido de maneira que as imagens periódicas estejam suficientemente longe como para que não tenham interação (a energia do sistema não muda apreciavelmente), pois estamos interessados em estudar somente a monocamada. Os respectivos vetores da rede recíproca (em unidades de  $\frac{2\pi}{a}$ ) estão dados por:

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= 1\hat{\mathbf{i}} + \frac{1}{\sqrt{3}}\hat{\mathbf{j}} \\ \mathbf{b}_2 &= 0\hat{\mathbf{i}} + \frac{\sqrt{2}}{3}\hat{\mathbf{j}}\end{aligned}\quad (5.53)$$

Estes vetores são ortogonais aos vetores da rede real segundo a relação:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}\quad (5.54)$$

Nas figuras 23 e 24 vemos a rede real (vetores em laranja) e a rede recíproca (vetores em roxo) da rede hexagonal no plano  $xy$ . Dentro da rede recíproca, em cor roxo, a primeira

zona de Brillouin (IBZ), e em vetores vermelhos o caminho escolhido entre pontos de alta simetria  $\Gamma - M - K - \Gamma$  para calcular as bandas de energia eletrônicas e a relação de dispersão dos fônons.

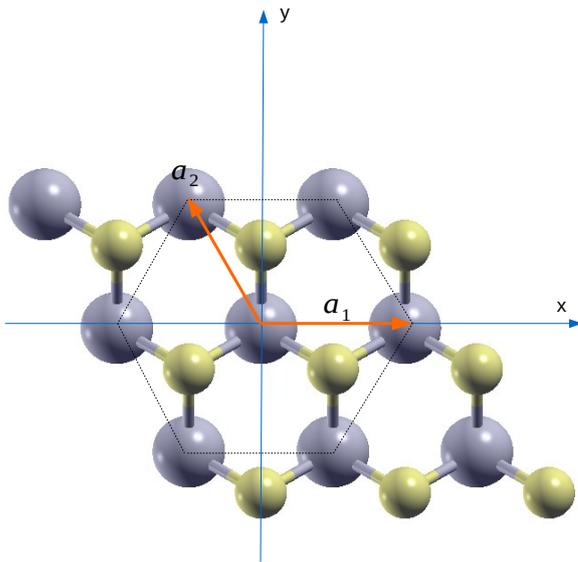


Figura 23 – Vetores da rede hexagonal, espaço real.

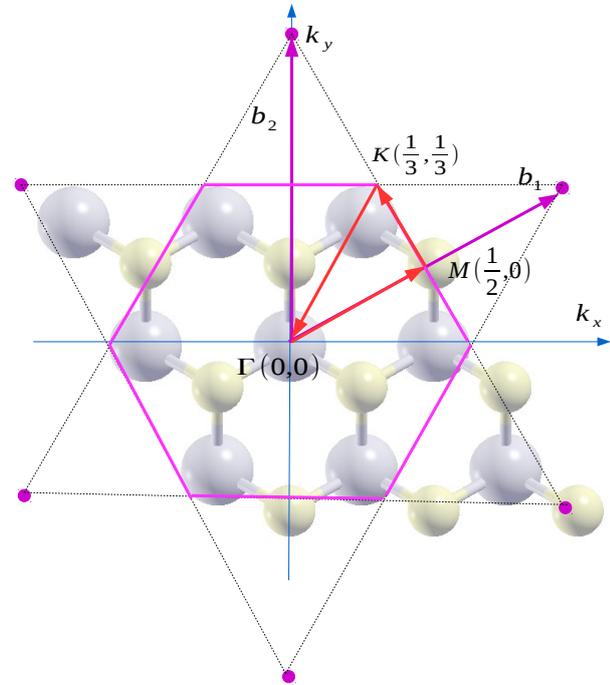


Figura 24 – Vetores da rede hexagonal, espaço recíproco. Em vermelho o caminho  $\Gamma - M - K - \Gamma$ .

## 5.2 Constantes de rede

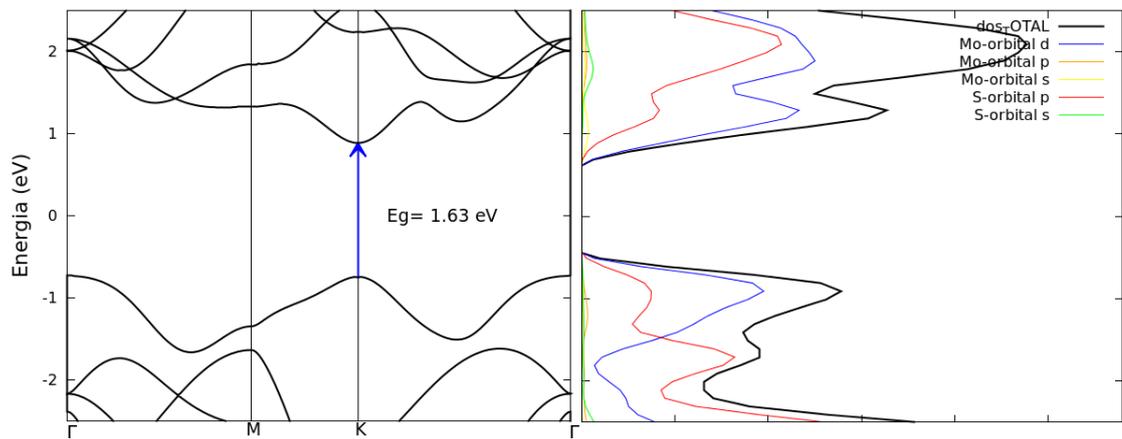
Foram relaxadas estruturas de  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$  e  $MoTe_2$ , usando o programa Quantum Espresso. Os valores de convergência das três estruturas relaxadas aparecem na [Tabela 3](#). Os valores da constante de rede coincidem com valores calculados por outros autores usando DFT [22] e estão em boa concordância com medidas experimentais [23]. Um critério de convergência usual na área é de 0,01 eV/Å para as forças e <1 kbar para as pressões. O funcional de troca e correlação usado foi do tipo GGA, para o  $MoS_2$  foi usado o PW91 e para o  $MoSe_2$  e o  $MoTe_2$  foi usado o PBE. Os parâmetros de controle foram os seguintes: (*ecutwfc*) energia de corte para a base de ondas planas) 45 Ry; (*conv\_thr*) critério de convergência no erro na energia de  $10^{-6}$  Ry; grade de pontos k de 12 x 12 x 1.

Tabela 3 – Constantes de rede dos três materiais estudados, valor teórico e valor experimental (Bulk)

	$MoS_2$	$MoSe_2$	$MoTe_2$
Cte de rede(Å)	3.215	3.337	3.561
Valores experimentais (Å)	3.160	3.299	3.522

### 5.3 Estrutura de bandas

Neste trabalho foram estudadas monocamadas dos materiais  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $MoTe_2$ . A Figura 25 mostra a estrutura de bandas e a Figura 26 mostra a correspondente Densidade de Estados (DOS) da monocamada de  $MoS_2$ . O  $MoS_2$  apresenta um gap direto no ponto  $K$  da primeira zona de Brillouin, com um valor de 1,63 eV em razoável acordo com o valor experimental obtido por medidas de fotoluminescência de aproximadamente 1,8 eV [24]. A diferença é de 10 %. Observando a DOS, Figura 26, percebe-se que os orbitais  $d$  do molibdênio (linha azul) e  $s$  do enxofre (linha vermelha) são os que mais contribuem na formação de estados próximos ao gap, tanto na banda de valência como na banda de condução.

Figura 25 – Estrutura de bandas eletrônicas  $MoS_2$ .Figura 26 – Densidade de estados eletrônicas  $MoS_2$ .

Por sua vez a monocamada de  $MoSe_2$ , como todos os TMDs apresenta um gap direto no ponto  $K$  com um valor de 1,44 eV, sendo que o valor experimental obtido por medidas de ARPES (*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*) é 1,58 eV [25], a diferença é de 8 %. Este valor está em acordo com valores obtidos por outros autores que usam DFT, junto com um funcional de troca e correlação tipo PBE, [26]. Observando a densidade de estados percebe-se que, assim como no caso do  $MoS_2$ , o orbital  $d$  do molibdênio (linha azul) e o orbital  $p$  do selênio (linha vermelha) são os que mais contribuem na formação de estados próximos ao gap, tanto na banda de valência como na banda de condução.

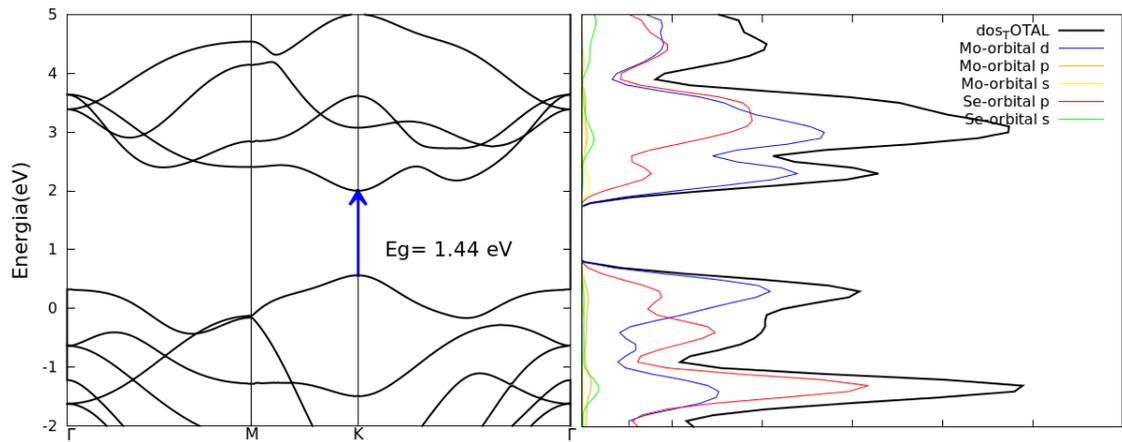


Figura 27 – Estrutura de bandas eletrônicas  $MoSe_2$ .

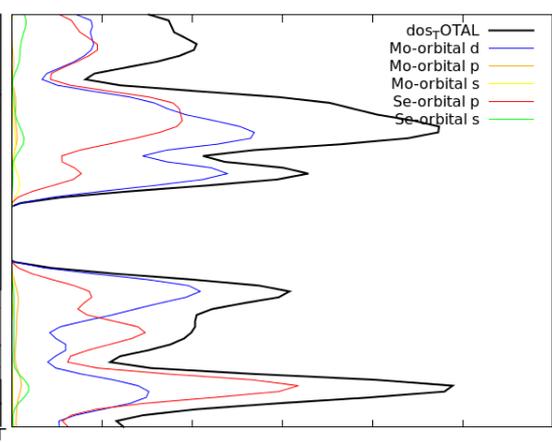


Figura 28 – Densidade de estados eletrônicos  $MoSe_2$ .

O  $MoTe_2$  apresenta um gap direto no ponto K, com um valor de 1,08 eV, sendo que o valor experimental, obtido mediante fotoluminescência e medidas de absorção ótica, é de 1,10 eV [27]. A diferença é do 2 % com respeito ao valor experimental. Observando a densidade de estados percebe-se que o orbital  $d$  do molibdênio (linha azul) e  $p$  do telúrio (linha vermelha) são os que mais contribuem na formação de estados próximos ao gap, tanto na banda de valência como na banda de condução.

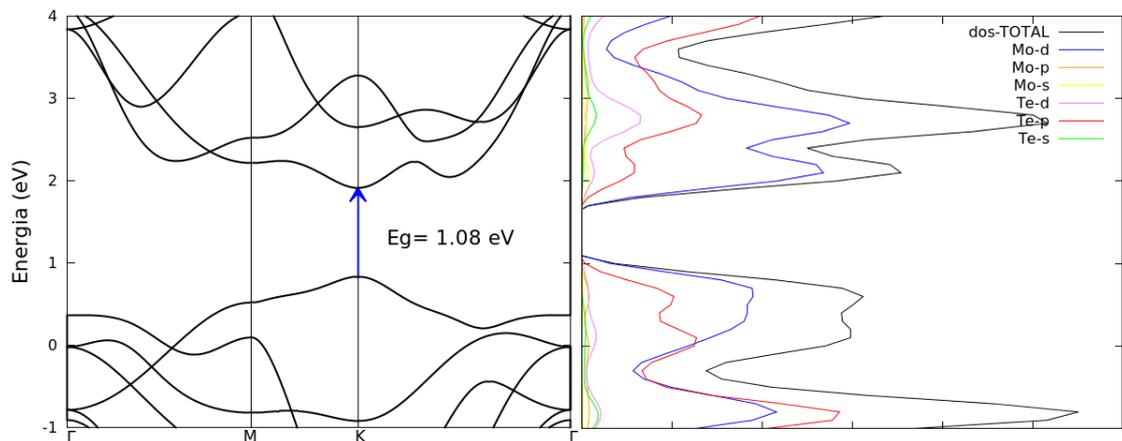


Figura 29 – Estrutura de bandas eletrônicas  $MoTe_2$ .

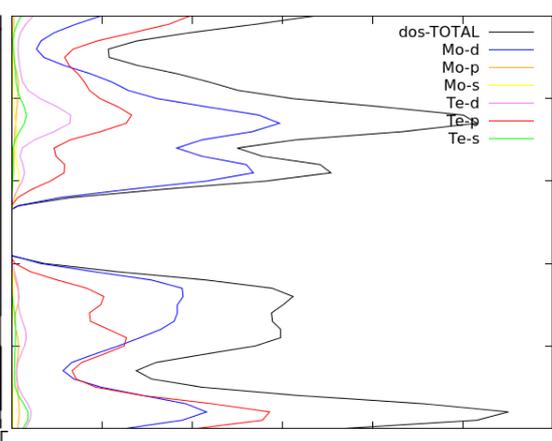


Figura 30 – Densidade de estados eletrônicos  $MoTe_2$ .

Qualitativamente podemos afirmar, comparando a DOS nos três materiais, que na banda de valência a relação entre a contribuição do orbital  $d$  do molibdênio e do orbital  $p$  do  $X$  ( $S, Se, Te$ ) é de 2:1 nos três materiais. Em contraste, na banda de condução a contribuição do orbital  $d$  do metal de transição vai aumentando, enquanto a contribuição do orbital  $p$  do outro material vai diminuindo, de modo que no  $MoTe_2$  a banda de valência é mais tipo  $d$  que no  $MoS_2$ .

## 5.4 fônons

A base atômica que gera um TMD está composta de três átomos, tendo por tanto 9 graus de liberdade, logo 9 modos normais de vibração. Destes modos três são modos acústicos, logo correspondem a deslocamentos do sólido como um todo em três direções ortogonais. Os outros 6 modos, como mostrados na [Tabela 4](#), correspondem a vibrações da monocamada. Para o  $MoS_2$  as frequências no ponto  $\Gamma$ , obtidas mediante o programa Quantum Espresso que diagonaliza a matriz das constantes de força, estão compreendidas aproximadamente entre  $280\text{ cm}^{-1}$  e  $460\text{ cm}^{-1}$ , com frequências de  $\sim 377\text{ cm}^{-1}$  e de  $\sim 394\text{ cm}^{-1}$ , para os modos  $E'$  e  $A'_1$  respectivamente. Os valores experimentais destes modos para uma monocamada de  $MoS_2$  são  $\sim 386\text{ cm}^{-1}$  para o modo  $E'$  e  $\sim 405\text{ cm}^{-1}$  para o modo  $A'_1$  [14], apresentando uma diferença de mais o menos  $10\text{ cm}^{-1}$  (2.6 % do valor experimental). Os resultados apresentados nesta seção foram obtidos com o programa Quantum Espresso com os mesmos parâmetros de controle da seção anterior, mais uma grade de  $\mathbf{q}$  points para os fônons de  $6 \times 6 \times 1$ , que leva a 20 pontos não equivalentes por operações de simetria.

O Programa Quantum Espresso permite calcular a relação de dispersão de fônons usando teoria de perturbações nas equações de KS. Estas foram calculadas ao longo de linhas de alta simetria num caminho fechado na primeira zona de Brillouin:  $\Gamma$ - $M$ - $K$ - $\Gamma$ , (ver [Figura 24](#)) como pode observar-se nas figuras [31](#), [32](#) e [33](#).

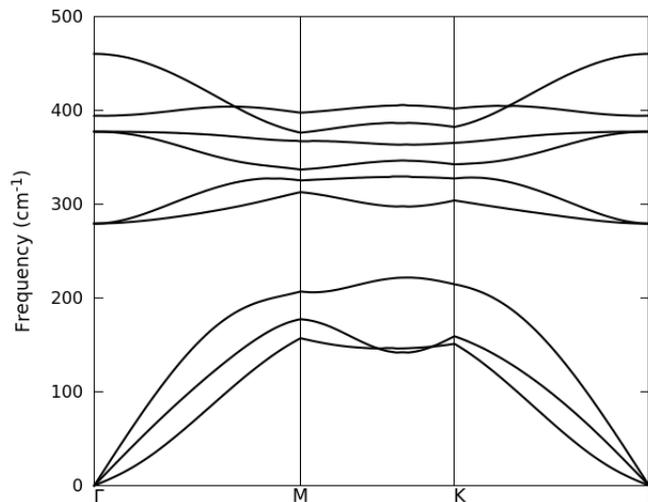


Figura 31 – Relações de dispersão de fônons- $MoS_2$ .

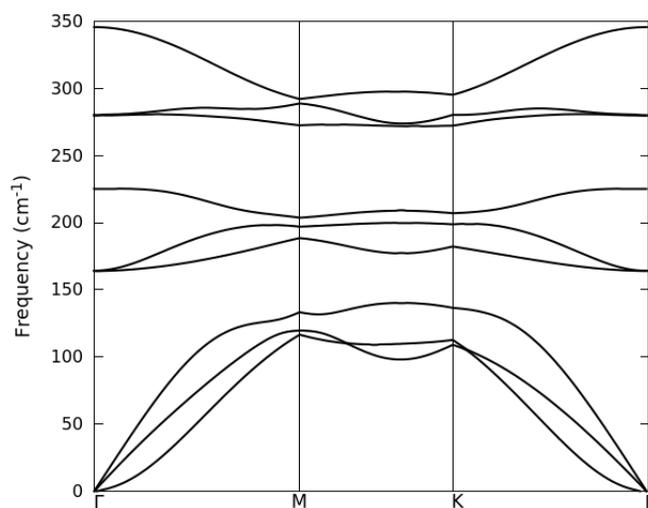


Figura 32 – Relações de dispersão de fônons-*MoSe*<sub>2</sub>.

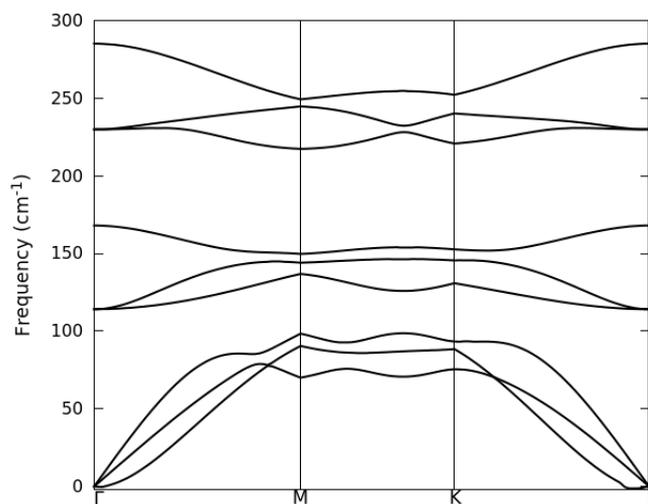
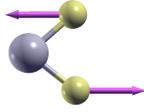
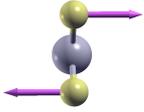
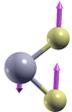


Figura 33 – Relações de dispersão de fônons-*MoTe*<sub>2</sub>.

Tabela 4 – Fônons óticos no ponto  $\Gamma$  em monocamadas de  $MoX_2$  ( $X = S, Se, Te$ ).

modo	imagem	$MoS_2(cm^{-1})$	$MoSe_2(cm^{-1})$	$MoTe_2(cm^{-1})$
(4) $E''$		279.26	164.00	114.11
(5) $E''$		279.48	164.25	114.15
(6) $E'$		377.43	279.81	229.87
(7) $E'$		377.50	280.43	229.91
(8) $A'_1$		394.22	225.41	168.02
(9) $A''_2$		460.35	345.73	285.12

A notação dos modos identificados na [Tabela 4](#) é a usada na teoria de grupos. Comparando as relações de dispersão dos três materiais, observamos que os dois primeiros ramos de fônons apresentam-se degenerados: tanto os modos  $E''$ , quanto os modos  $E'$ . Esta situação corresponde a dois auto-vetores relacionados por uma operação de simetria da rede cristalina. Notamos também uma diferença entre o  $MoS_2$  e as monocamadas de  $MoSe_2$  e  $MoTe_2$ : o modo  $A'_1$  tem uma frequência menor nestas últimas, em comparação com o modo  $E'$ .

Um primeiro problema na obtenção das relações de dispersão é a eventual presença de frequências negativas. Este fato aconteceu sempre que a estrutura não estava suficientemente relaxada. Os fônons são bem mais sensíveis à otimização geométrica da estrutura. Para o material  $MoSe_2$  foi necessário relaxar a estrutura até os valores de  $0.002 eV/\text{\AA}$  e pressão de  $-0.07 kbar$ .

Como uma segunda dificuldade, o cálculo de fônons é bastante mais demorado que o cálculo da estrutura eletrônica. Enquanto um cálculo de bandas eletrônicas para um sistema simples como este toma em torno de 30 minutos, para os fônons cada ponto da relação de dispersão demora por volta de 15 horas com 8 cores e de 5-6 horas com 24 cores. Em meia hora obtém-se uma estrutura de bandas eletrônicas completa com 300 pontos, enquanto que para uma relação de dispersão de fônons com 20 pontos precisa-se de 120 horas (5 dias).

## 5.5 Fronteiras de grão em dicalcogenetos de metal de transição (TMDs)

A presença de imperfeições num cristal pode alterar sua estrutura periódica e suas propriedades de maneira significativa. Em particular, no estudo de materiais bidimensionais é interessante estudar como as fronteiras de grão modificam as propriedades da amostra. Uma fronteira de grão, num material bidimensional, é um defeito linear que é estabelecido entre duas regiões cristalinas ordenadas, como fruto do processo de crescimento do material. Para o  $MoS_2$ , por exemplo, a mobilidade dos portadores de carga em amostras preparadas por um processo padrão de deposição de vapor (CVD), é reduzida, em comparação com as amostras produzidas por exfoliação mecânica [28]. Isto é devido à presença de defeitos estruturais e fronteiras de grão que espalham os portadores de carga. Isto advém do fato de que a presença de defeitos em semicondutores pode criar estados no meio do gap, especialmente localizados no defeito, e podem modificar as propriedades ópticas e de transporte do material [29].

A pesquisa orientada à fabricação de dispositivos eletrônicos baseados em TMDs está focada em conseguir o crescimento controlado de amostras com grandes tamanhos de grão (tem-se alcançado grãos da ordem de  $100 \mu\text{m}$ ), seguida da observação microscópica do tipo de defeitos que de fato se apresentam, para finalizar com modelos de fronteiras de grão e cálculo de primeiros princípios, que estudam a estabilidade das estruturas e as modificações introduzidas pelo defeito na estrutura de bandas. Nesta linha tem sido observados diferentes tipos de defeitos nas fronteiras de grão dos TMDs: no  $MoS_2$  têm sido considerados defeitos tipo 5-7 [2], e 8-4-4 [3]. Estes modelos de fronteiras de grão permitem explicar a inclinação (*tilt angle*) existente entre as regiões monocristalinas. Yacobson, a partir de defeitos tipo 6-8 consegue calcular os ângulos de inclinação para fronteiras de grão em  $WS_2$  [4].

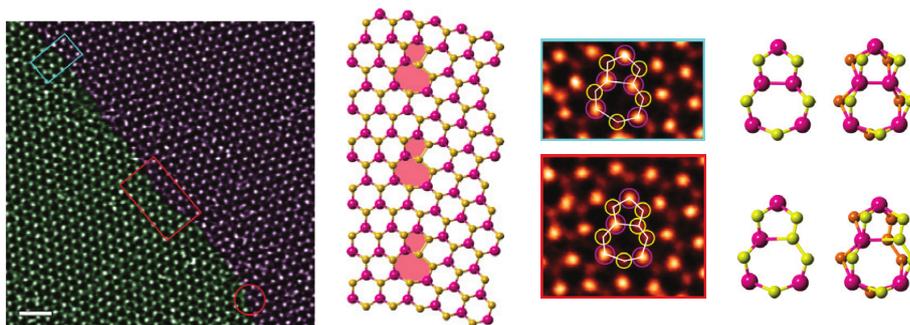


Figura 34 – Fronteira de grão em MoS<sub>2</sub>. Imagem STEM-ADF e modelo atômico baseado na fronteira de grão com unidades periódicas contendo o defeito topológico tipo 5-7.

Fonte: [2]

O defeito 5-7 pode obter-se a partir de uma estrutura perfeita onde uma das ligações é rotada 90 graus (defeito Stone-Wales), como foi discutido no caso da sílica. Esta rotação dá a dois pares, cada um contendo um pentágono e um heptágono, que podem ser separados deixando um par pentágono e heptágono isolado.

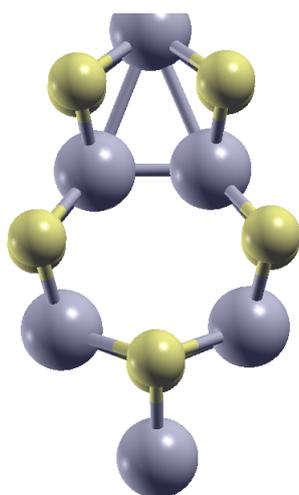


Figura 35 – Defeito tipo 5-7 vista superior.

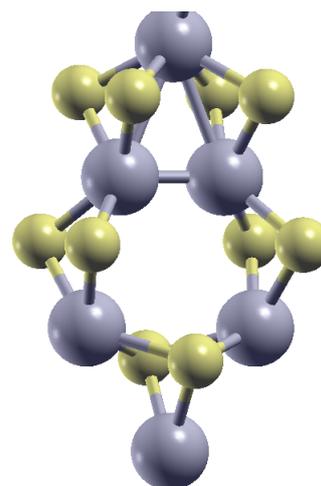


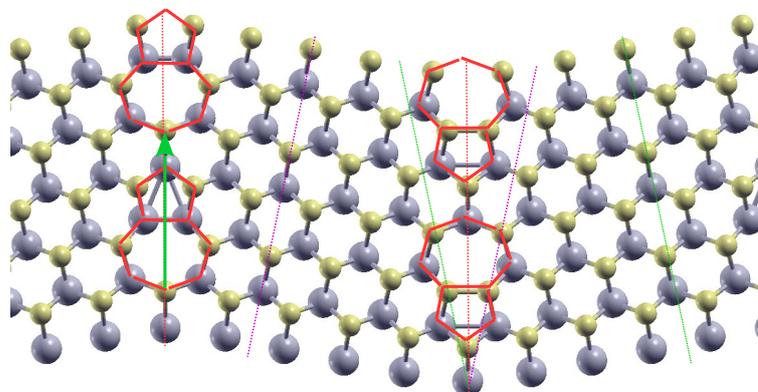
Figura 36 – Defeito tipo 5-7 ligeiramente inclinado.

Uma primeira consequência de introduzir-se este tipo de defeito é que ele pode originar regiões monocristalinas com um ângulo relativo de inclinação, conhecido como *tilt angle*. Como os programas descrevem estruturas estritamente periódicas, o que temos ao introduzir um defeito numa monocamada de  $MX_2$  é um arranjo regular infinito de defeitos tipo 5-7, que determinam regiões inclinadas segundo a periodicidade do defeito. Se a periodicidade do defeito contiver uma linha de hexágonos, temos um ângulo de inclinação grande; se é de três linhas de hexágonos, um ângulo médio; com cinco linhas, um ângulo ainda menor, como podemos observar na [Figura 37](#). Na medida que a distância entre os defeitos vai sendo maior, vamos recuperando a monocamada perfeita no limite quando a distância entre os defeitos tende para infinito, que é equivalente a enviar o

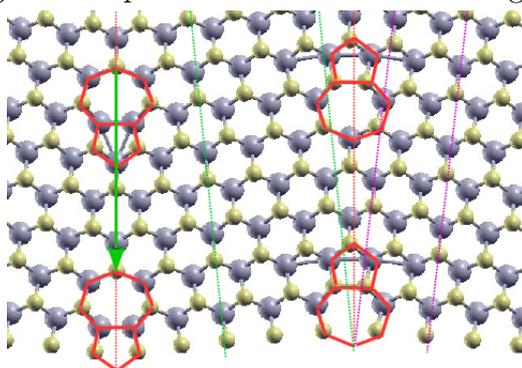
defeito para a superfície do material. Poderia pensar-se que na medida que os defeitos vão se distanciando mais entre si, a energia de formação por unidade de comprimento vai diminuindo monotonicamente. Porém, estudos realizados em grafeno [19] mostram que o comportamento da energia de formação da fronteira em função do período não é necessariamente monotônico, ou seja, pode apresentar oscilações.

Na continuidade do presente estudo, endereçaremos a energética de fronteiras de grão nos TMDs.

(a) Fronteira de grão do tipo 5-7 com 1 linha de hexágonos por período.



(b) Fronteira de grão do tipo 5-7 com 3 linhas de hexágonos por período.



(c) Fronteira de grão do tipo 5-7 com 5 linhas de hexágonos por período.

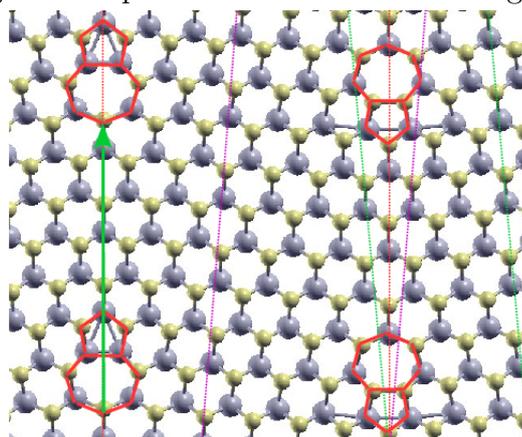
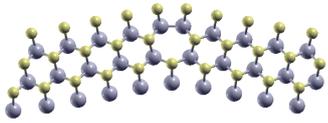
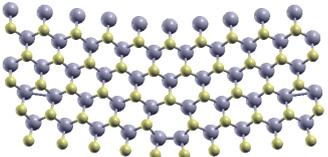
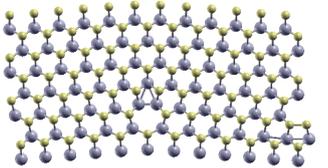


Figura 37 – Fronteiras de grão do tipo 5-7 com diferente periodicidade. O eixo pontilhado vertical (linha pontilhada vermelha) é a direção do defeito linear; o vetor (verde) determina a periodicidade do defeito; e as duas linhas pontilhadas (verde e roxa) determinam a orientação das regiões monocristalinas.

Neste trabalho realizamos os primeiros passos de um estudo de propriedades

estruturais e eletrônicas de fronteiras de grão em TMDs:  $MX_2$ , com  $M = Mo, W$  e  $X = S, Se, Te$ . Foram montadas estruturas de monocamadas de  $MX_2$  com fronteiras de grão com unidades periódicas contendo o defeito topológico 5-7, mostradas na [Figura 37](#). As estruturas construídas apresentam uma periodicidade de 1, 3 e 5 linhas de hexágonos na direção da fronteira de grão.

Tabela 5 – Fronteiras de Grão em monocamadas de  $MX_2$  ( $M = Mo, W$  e  $X = S, Se, Te$ ) com periodicidade no defeito de 1,3 e 5 linhas de hexágonos entre um defeito e o seguinte. É apresentado o ângulo entre as regiões monocristalinas e a distancia entre dois defeitos (período).

	1 linha(90 átomos)	3 linhas (150 átomos)	5 linhas (252 átomos)
			
MoS2	d=8.47 Å 23.27°	d=14.11 Å 12.49°	d=19.70 Å 8.56°
MoSe2	d=8.88 Å 22.29°	d=14.63 Å 11.54°	d=20.44 Å 8.84°
MoTe2	d=8.52 Å 21.97°	d=15.72 Å 10.76°	d=21.83 Å 9.47°
WS2	d=8.51 Å 22.70°	d=14.15 Å 12.25°	d=19.63 Å 8.63°
WSe2	d=8.64 Å 23.13°	d=14.55 Å 11.74°	d=20.53 Å 9.16°
WTe2	d=8.52 Å 22.53°	d=15.00 Å 10.26°	d=22.05 Å 9.47°

Como pode apreciar-se na [Tabela 5](#), a introdução em um padrão periódico do defeito tipo 5-7, introduz na monocamada de qualquer dos TMDs regiões de diferentes orientações cristalográficas e fronteiras de grão, que são linhas ao longo das quais o defeito é repetido com uma periodicidade de 1, 2 ou 3 linhas de material ordenado. O ângulo é de 22° para a estrutura com uma linha, 11° para a estrutura com três linhas, e de 9° para a estrutura com 5 linhas. Observam-se variações pequenas entre os diferentes materiais. Yacobson [4] num estudo teórico-experimental de fronteiras de grão em  $WS_2$  apresenta ângulos de 22°, 12° e 9°, explicados a partir de defeitos tipo 6-8. Os valores dos ângulos são similares aos que temos aqui.

Observando com detalhe as supercélulas de fronteiras de grão que construímos vemos que em cada célula apresentam-se dois tipos de fronteiras de grão. Por um lado, fronteiras de grão onde a ligação estabelecida no defeito 5-7 é entre os metais de transição M-M, e fronteiras de grão onde é estabelecida uma ligação dupla entre os átomos dos elementos do grupo VI.

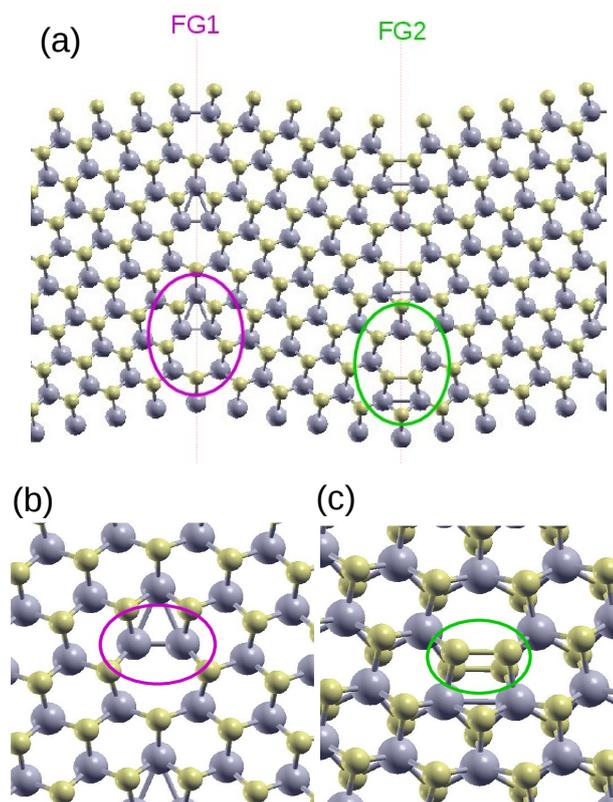


Figura 38 – (a) 2 tipos de Fronteiras de grão em monocamadas de  $MX_2$  ( $M = Mo, W$  e  $X = S, Se, Te$ ). (b) Detalhe da fronteira de grão em monocamada de  $MX_2$ , onde a ligação induzida pelo defeito 5-7 é estabelecida entre dois átomos do metal de transição. (c) Detalhe de fronteira de grão em monocamada de  $MX_2$ , onde a ligação induzida pelo defeito 5-7 é estabelecida entre dois átomos do elemento do grupo VI ( $S, Se, Te$ ). Note que temos duas ligações, uma em cada plano superior e inferior da monocamada.

Para estudar um só tipo de fronteira é preciso isolá-la. A metodologia a ser utilizada na sequência do trabalho envolverá a criação de nanofitas contendo somente um tipo de fronteira, onde saturamos as ligações pendentes na borda da fita com hidrogênios. Estes estudos de fronteiras de grão vão na linha de estudar a energética do defeito e os efeitos na estrutura eletrônica.

# Capítulo 6

## Conclusões e Perspectivas

### 6.1 Conclusões

Realizamos neste trabalho um estudo da energia de formação, determinando o estado de transição e a energia da barreira de formação do defeito Stone-Wales (SW) em uma bocamada de sílica ( $SiO_2$ ). Foi usado o método NEB implementado no programa VASP, para calcular o tamanho da barreira de energia envolvida na formação do defeito Stone Wales, constituído de dois pares de anéis 5-7, numa monocamada de sílica  $SiO_2$ . Este método relaxa um conjunto de imagens contidas entre os estados inicial e final, submetidas a uma força elástica entre elas, de modo que consegue aproximar-se ao caminho de mínima energia (MEP) que é o caminho que o material segue na reação ou formação do defeito. O valor obtido para a barreira foi de 22,32 eV, em comparação com o valor de 28,02 eV apresentado por [1]. Este resultado constitui apenas um resultado preliminar, pois as estruturas inicial e final não apresentam condições idôneas de relaxação.

Numa segunda parte, realizamos um estudo da estrutura eletrônica e fonônica de monocamadas de  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$  e  $MoTe_2$ , usando a metodologia do cálculo de primeiros princípios no formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT), e implementado no programa Quantum Espresso. As três monocamadas apresentam um gap direto no ponto  $K$  da primeira zona de Brillouin, com valores respectivos de: 1,63 eV, 1,44 eV e 1,08 eV. Estes valores estão em boa concordância com valores experimentais apresentados na literatura, a saber: 1.8 eV [24], 1.58 eV [25] e 1.10 eV [27], respectivamente. As diferenças estão entre o 2% e o 10%, esta última para o  $MoTe_2$ . Nas frequências normais de vibração obtidas com teoria de perturbações no contexto da DFT e implementada no programa Quantum Espresso, o  $MoS_2$  apresenta os modos  $E'$  e  $A'_1$  no ponto  $\Gamma$  com valores de  $377\text{ cm}^{-1}$  e  $394\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, com uma diferença relativa de  $17\text{ cm}^{-1}$ , em boa concordância com o critério experimental para caracterização de monocamadas que é de  $19\text{ cm}^{-1}$ . O  $MoS_2$ , difere do  $MoSe_2$  e do  $MoTe_2$  por apresentar o modo  $A'_1$  com uma frequência menor que a do modo  $E'$ .

Finalmente, começamos com o estudo de fronteiras de grão em seis dicalcogenetos de metal de transição:  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $MoTe_2$ ,  $WS_2$ ,  $WSe_2$  e  $WTe_2$ , introduzindo o defeito tipo 5-7, que devido à estrutura de três camadas, presentes numa monocamada destes materiais, dá origem a dois tipos de defeitos essencialmente diferentes: um com ligações entre o metal de transição e outro entre os átomos das camadas externas dos elementos

do grupo VI. Este tipo de defeito prevê a formação de fronteiras de grão com ângulos relativos de orientação de:  $22^\circ$ ,  $11^\circ$  e  $9^\circ$ , para defeitos com periodicidade de uma, duas e três linhas de hexágonos entre eles.

A maneira de conclusão podemos dizer que a metodologia de primeiros princípios implementada no formalismo da DFT, oferece grande flexibilidade no estudo teórico de sistemas de matéria condensada. É também uma maneira pedagógica e prática de se familiarizar com os conceitos da física do estado sólido (rede real, rede recíproca, teorema de Bloch, bandas eletrônicas, relações de dispersão dos fônons, interação elétron-elétron, modos normais de vibração, defeitos em cristais). Finalmente, constitui uma porta de entrada à física computacional, começando pelo uso dos programas e pouco a pouco levando ao interesse pelos aspectos físicos mais relevantes, e pelos algoritmos que permitem tratar problemas complexos com o menor esforço computacional.

## 6.2 Perspectivas

As perspectivas que aparecem neste trabalho são variadas. Em primeiro lugar está a necessidade de aprofundar no conhecimento da metodologia de primeiros princípios, alcançando um conhecimento mais profundo e preciso dos conceitos, aproximações e limites. Em segundo lugar, a continuidade natural de cada um dos projetos aqui começados. Também, está a curiosidade propriamente computacional, em relação com a implementação da metodologia: conhecer mais a fundo os programas, algoritmos e porque não desenvolver a maneira de exercício pedagógico um software simples de estrutura eletrônica.

Voltando para as perspectivas em relação aos projetos começados: um seguinte passo num estudo sistemático de fônons nos TMDs é relaxar as estruturas trocando o molibdênio pelo tungstênio para formar:  $WS_2$ ,  $WSe_2$  e  $WTe_2$ . Posteriormente obter as relações de dispersão nas 6 monocamadas. O próximo estágio será estudar a interação elétron-fônon nestes materiais, que é um tema ainda inexplorado, e de vital importância em fenômenos de transporte como a condutividade elétrica e a supercondutividade. Nesta mesma linha seria também interessante estudar os efeitos de defeitos nas vibrações da rede e no acoplamento elétron-fônon.

Quanto ao método NEB e às barreiras de formação, um próximo passo será elaborar um cálculo mais preciso, com melhores condições de convergência e passar a estudar a barreira de transformação entre as formas 585 e 555-777, assim como a dependência da estabilidade relativa dessas duas reconstruções em relação ao estado de deformação da bicamada de sílica. Por outro lado, como a bicamada de sílica apresenta uma estrutura poligonal, seria interessante usar o método de Monte Carlo para simular a estatística dos polígonos.

Finalmente, no tema das fronteiras de grão em monocamadas de  $MX_2$  o seguinte

passo será obter as energias de formação por unidade de comprimento, estudar sua dependência com o período e calcular a estrutura de bandas em fitas de para estabelecer com clareza qual é o efeito deste tipo de defeito na estrutura eletrônica destes materiais.

## Referências

- 1 Lichtenstein, L.; Büchner, C.; Yang, B.; Shaikhutdinov, S.; Heyde, M.; Sierka, M.; Wlodarczyk, R.; Sauer, J.; Freund, H.-J. The atomic structure of a metal-supported vitreous thin silica film. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 51(2), p. 404–407, 2012. Citado 8 vezes nas páginas [10](#), [37](#), [38](#), [40](#), [41](#), [42](#), [46](#) e [61](#).
- 2 Najmaei, S.; Liu, Z.; Zhou, W.; Zou, X.; Shi, G.; Lei, S.; Yacobson, B.; Idrobo, J.-C.; Ajayan, P.; Lou, J. Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulfide atomic layers. *Nature Materials*, v. 12, p. 754–759, 2013. Citado 3 vezes nas páginas [16](#), [55](#) e [56](#).
- 3 Zande, A. van d.; Huang, P.; Chenet, D.; Berkelbach, T.; You, Y.; Lee, G.-H.; Heinz, T.; Reichman, D.; Muller, D.; Hone, J. Grains and grain boundaries in high crystalline monolayer molybdenum disulphide. *Nature Materials*, v. 12, p. 554–561, 2013. Citado 2 vezes nas páginas [16](#) e [55](#).
- 4 Azizi, A.; Zou, X.; Ercius, P.; Zhang, Z.; Elías, A.; Perea-López, N.; Stone, G.; Terrones, M.; Yacobson, B.; Alem, N. Dislocation motion and grain boundary migration in two-dimensional tungsten disulphide. *Nature Communications*, v. 5, n. 4867, 2014. Citado 3 vezes nas páginas [16](#), [55](#) e [59](#).
- 5 Gianozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; Corso, A. D.; Gironcoli, S. de; Fabris, S.; Fratesi, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Gougoussis, C.; Kokalj, A.; Lazzeri, M.; Martin-Samos, L.; Marzari, N.; Mauri, F.; Mazzarello, R.; Paolini, S.; Pasquarello, A.; Paulato, L.; Sbraccia, C.; Scandolo, S.; Sclauzero, G.; Seitsonen, A.; Smogunov, A.; Umari, P.; Wentzcovitch, R. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, p. 395502, 2009. Citado 2 vezes nas páginas [17](#) e [25](#).
- 6 Soler, J.; Artacho, E.; Gale, J.; García, A.; Junquera, J.; Ordejón, P.; Sánchez-Portal, D. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, p. 2745–2779, 2002. Citado 2 vezes nas páginas [17](#) e [25](#).
- 7 Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane wave basis set. *Physical Review B*, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996. Citado 2 vezes nas páginas [17](#) e [25](#).
- 8 Capelle, K. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, v. 36, n. 4A, p. 1318, 2006. Citado 2 vezes nas páginas [17](#) e [20](#).
- 9 Kohn, W. Nobel lecture: electronic structure of wave-matter functions and density functionals. *Review of Modern Physics*, v. 71, n. 5, p. 1523, 1999. Citado na página [18](#).
- 10 Kohn, W.; Sham, L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado na página [21](#).
- 11 Ashcroft, N.; Mermin, D. *Solid State Physics*. 3. ed. United States of America: BROOKS/COLE, 1976. Citado na página [21](#).

- 12 Ziman, J. M. *Principles of the theory of solids*. 2. ed. Cambridge: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 1972. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- 13 Martin, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. New York (USA): Cambridge University Press, 2004. Citado na página 25.
- 14 Wang, E. Z. *MoS<sub>2</sub>: Materials, Physics, and Devices*. New York: Springer International Publishing Switzerland, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 52.
- 15 Baroni, S.; Gironcoli, S. de; Corso, A. D. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Review of Modern Physics*, v. 73, p. 515, 2001. Citado na página 29.
- 16 Sheppard, D.; Terrell, R.; Henkelman, G. Optimization methods for finding minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, v. 128, p. 134106, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 33, 34 e 35.
- 17 Henkelman, G.; Uberuaga, B.; Jónsson, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, v. 113, n. 22, p. 9901–9904, 2000. Citado na página 36.
- 18 Saika-Voivod, I.; Smallenburg, F.; Sciortino, F. Understanding tetrahedral liquids through patchy colloids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 139, p. 234901, 2013. Citado na página 37.
- 19 Araújo, J. d. S. *Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Defeitos Topológicos e Fronteiras de Grão em Grafeno*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 39, 42 e 57.
- 20 Radisavljevic, B.; Radenovic, A.; Brivio, J.; Giacometti, V.; Kis, A. Single-layer mos<sub>2</sub> transistors. *Nature Nanotechnology*, v. 6, p. 147–150, 2011. Citado na página 47.
- 21 Terrones, H.; Corro, E. D.; Feng, S.; Poumirol, J.; Rhodes, D.; Smirnov, D.; Pradhan, N.; Lin, Z.; Nguyen, M.; Elías, A.; Mallouk, T.; Balicas, L.; Pimenta, M.; Terrones, M. New first order raman-active modes in few layered transition metal dichalcogenides. *Scientific Reports*, v. 4, n. 4215, p. 1–7, 2014. Citado na página 47.
- 22 Kumar, A.; Ahluwalia, P. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1h-mx<sub>2</sub> (m = mo, w; x = s, se, te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors. *The European Physical Journal B*, v. 85, p. 186, 2012. Citado na página 49.
- 23 Böker R. Severin, A. M. C. J. T.; Mankze, R. Band structure of mos<sub>2</sub>, mose<sub>2</sub>, and mote<sub>2</sub>: Angle-resolved photoelectron spectroscopy and ab-initio calculations. *Physical Review B*, v. 64, p. 1–12, 2001. Citado na página 49.
- 24 Mak C. Lee, J. H. J. S. K.; Heinz, T. Atomically thin mos<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, v. 105, p. 136805, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 61.
- 25 Zhang, Y.; Chang, T.-R.; Zhou, B.; Cui, Y.-T.; H. Yan; Liu, Z.; Schmitt, F.; Lee, J.; Moore, R.; Chen, Y.; Lin, H.; Lin, H.; Jeng, H.-T.; Mo, S.-K.; Hussain, Z.; Bansil, A.; Shen, Z.-X. Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in

atomically thin epitaxial mose2. *Nature Nanotechnology*, v. 9, p. 111–115, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 61.

26 Ma, Y.; Dai, Y.; Guo, M.; Niu, C.; Lu, J.; Huang, B. Electronic and magnetic properties of perfect, vacancy-doped, and nonmetal adsorbed mose 2 , mote 2 and ws 2 monolayers. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, p. 15546–15553, 2011. Citado na página 50.

27 Ruppert, C.; Aslan, O. B.; Heinz, T. Optical properties and band gap of single- and few-layer mote2 crystals. *Nano Letters*, v. 14, p. 6231–6236, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 61.

28 Zou, X.; Liu, Y.; Yacobson, B. Predicting dislocations and grain boundaries in two-dimensional metal-disulfides from the first principles. *Nano Letters*, v. 13, p. 253–258, 2013. Citado na página 55.

29 Pantelides, S. T. The electronic structure of impurities and other point defects in semiconductors. *Review of Modern Physics*, v. 50, n. 4, p. 797–858, 1978. Citado na página 55.

# Apêndices

# APÊNDICE A – Demonstração do Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn

Lemma básico de HK: a densidade do estado base de um sistema de elétrons interagentes em algum potencial externo  $v(\mathbf{r})$  determina este potencial univocamente. Univocamente quer dizer, salvo uma constante aditiva.

Demonstração. Seja  $n(\mathbf{r})$  a densidade do estado base de  $N$  elétrons no potencial  $v_1(\mathbf{r})$  correspondente ao estado base  $\Psi_1(\mathbf{r})$ , e com energia  $E_1$ , logo

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle = \int v_1(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) + \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_1 \rangle \quad (\text{A.1})$$

$\hat{H}_1$  é o hamiltoniano associado ao potencial  $v_1(\mathbf{r})$ . Agora, suponha que existe um segundo potencial  $v_2(\mathbf{r})$  diferente de  $v_1(\mathbf{r}) + cte$ , com uma função de onda  $\Psi_2(\mathbf{r})$ , diferente de  $e^{i\theta}\Psi_1(\mathbf{r})$ , que leva à mesma densidade  $n(\mathbf{r})$ . Logo,

$$E_2 = \int v_2(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) + \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_2 \rangle \quad (\text{A.2})$$

como o estado base  $\Psi_1(\mathbf{r})$  é não degenerado, a energia deste estado é estritamente menor

$$E_1 < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = \int v_1(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) + \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_2 \rangle$$

$$E_1 < E_2 + \int (v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) \quad (\text{A.3})$$

agora, trocando os subíndices 1 e 2 temos que

$$E_2 < E_1 + \int (v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) \quad (\text{A.4})$$

sumando as equações temos finalmente que

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \quad (\text{A.5})$$

que é uma inconsistência, pois temos uma igualdade estrita. Logo a hipótese de um segundo potencial  $v_2(\mathbf{r})$  que leva à mesma densidade é errada. Conclui-se que  $v(\mathbf{r})$  é um funcional único de  $n(\mathbf{r})$ .

# Anexos

# ANEXO A – Modelo de arquivos de entrada

A continuação modelos dos arquivos de entrada do QE, SIESTA e VASP-NEB.

Figura 39 – Modelo input QE

```
&CONTROL
  prefix='mos2',
  calculation='scf',
  restart_mode='from_scratch',
  tstress=.true.,
  tprnfor=.true.,
  pseudo_dir ='/home/nestor/Bidim/pp/',
  outdir='./'
/
&SYSTEM
  ibrav= 0, celldm(1)=6.0751, nat=3, ntyp= 2,
  ecutwfc=45, ecutrho=360, occupations='smearing', smearing='mp', degauss=0.
/
&ELECTRONS
  conv_thr=1.D-6,
  mixing_beta=0.3
/
ATOMIC_SPECIES
Mo 95.94 Mo.pw91-n-van.UPF
S 32.07 S.pw91-van_ak.UPF
ATOMIC_POSITIONS alat
Mo 0.222212645 0.636929594 0.250041497
S 0.722183954 0.348236388 0.741022617
S 0.722269901 0.348167218 -0.241064114
K_POINTS automatic
12 12 1 0 0 0
CELL_PARAMETERS alat
1.000000000 0.000000000 0.000000000
-0.500000000 0.866025000 0.000000000
0.000000000 0.000000000 5.000000000
```

Figura 40 – Modelo input SIESTA-1

```

SystemName      MoTe2      # Descriptive name of the system
SystemLabel     MoTe2      #name for naming files
NumberOfAtoms   3          # Number of atoms
NumberOfSpecies 2          # Number of species
PAO.BasisType   split      # Type of PAO basis set
               # ('nodes','split','user',
               # and the almost obsolet 'splitgauss'
               # and 'nonodes')

WriteSiestaDim  F          # Write minimum dim to siesta.h and stop
WriteMullikenPop 1          # Write Mulliken Population analysis
               # 0 = None
               # 1 = atomic and orbital charges
               # 2 = 1 + atomic overlap pop.
               # 3 = 2 + orbital overlap pop.

PAO.BasisSize   DZP      # defines basis size:
               # SZ or MINIMAL = single-zeta
               # DZ = Double-zeta basis defined by PAO.Ba
               # DZP or STANDARD = DZ + polarization orbi

PAO.EnergyShift 0.01 Ry   # EnergyShift to define the cut-off radius (
PAO.SplitNorm    0.15    # SplitNorm to define the split (default 0.1
%block Chemical_Species_label
1 42 Mo
2 52 Te
%endblock Chemical_Species_label
LatticeConstant 3.5661016856 Ang # Lattice constant alat
%block LatticeVectors # Lattice vectors, in units of alat
 1.000000000 0.000000000 0.000000000
-0.500000000 0.866025000 0.000000000
 0.000000000 0.000000000 20.000000000
%endblock LatticeVectors
SpinPolarized   F          # Logical parameters are: yes or no
MeshCutoff      200.0 Ry   # Mesh cutoff. real space mesh
XC.functional    GGA      # LDA or GGA (default = LDA)
XC.authors      PBE
               # (Perdew-Zunger) - LDA - Default
               # PW92 (Perdew-Wang - 92) - LDA
               # PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) - GGA

MD.UseSaveXV    T          # read atomic positions and velocities
               # file SystemLabel.XV

WriteCoorXmol   T          # originates Systemlabel.xyz in xmol format
WriteCoorStep   T          # SCF options
WriteMDXmol     T
MaxSCFIterations 60      # Maximum number of SCF iter
DM.MixingWeight 0.10     # New DM amount for next SCF cycle
DM.NumberPulay  6

```

Figura 41 – Modelo input SIESTA-2

```

DM.PulayOnFile      F
DM.Tolerance        1.d-4      # Tolerance in maximum difference
                        # between input and output DM

DM.UseSaveDM        yes
NeglNonOverlapInt   false      # Neglect non-overlap interactions
SolutionMethod       Diagon     # OrderN or Diagon
ElectronicTemperature 0.001 Ry  # Temp. for Fermi smearing
# Order-N Options
ON.MaxNumIter       5000      # Maximum number of CG iter
ON.etol              1.d-8 Ry  # Relative tolerance
ON.eta               -0.350d0 Ry # Fermi parameter of Kim
ON.RcLWF             9.5d0 Bohr # Cutoff for LWF's
ON.functional        Kim       # Order-N functional option
                        # Kim (default)
                        # Ordejon-Mauri
                        # Files (read blindly from files)
On.UseSaveLWF        yes       # Use LWFs stored on files
%block kgrid_Monkhorst_Pack
1 0 0 0.0
0 1 0 0.0
0 0 1 0.0
%endblock kgrid_Monkhorst_Pack
%block GeometryConstraints
stress 4 5 6
%endblock GeometryConstraints
# MD options
MD.VariableCell      F
MD.TypeOfRun         CG        # Type of dynamics:
                        # - CG
                        # - Verlet
                        # - Nose
                        # - Parrinello-Rahman
                        # - Nose-Parrinello-Rahman
                        # - Anneal
MD.NumCGsteps        0        # Number of CG steps for
                        # coordinate optimization
MD.MaxCGDispl        0.1 Bohr  # Maximum atomic displacement
                        # in one CG step
MD.MaxForceTol       0.01000d0 eV/Ang # Tolerance in the maximum
                        # atomic force
MD.InitialTimeStep   1        # Initial time step
MD.FinalTimeStep     500      # Final time step
MD.LengthTimeStep    1.d0 fs  # Length of time step for MD
MD.Quench             F        # Quench ?
MD.TargetTemperature 0.d0 K    # Target temperature

```

Figura 42 – Modelo input SIESTA-3

```
MD.TargetPressure    0.0 Ry/Bohr**3 # Target Pressure
MD.NoseMass          30.d0 Ry*fs**2 # Mass of Nose variable
MD.ParrinelloRahmanMass 40.d0 Ry*fs**2 # Mass of PR variable
MD.AnnealOption      Pressure # Annealing Option:
# - Temperature
# - Pressure
# - TemperatureAndPressure
MD.TauRelax          150.0 fs # Annealing Relaxation time
# Atomic coordinates
AtomicCoordinatesFormat ScaledCartesian # Format for coordinates
# - NotScaledCartesianBohr
# - NotScaledCartesianAng
# - ScaledCartesian
# - ScaledByLatticeVectors
%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
Mo    0.222212269 0.636899564 0.250000000 1
Te    0.722226365 0.348216219 0.756889410 2
Te    0.722226365 0.348216219 -0.256889410 2
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
```

Figura 43 – Modelo input VASPNEB

```
SYSTEM=SiO2-NEB

ISTART=1
ICHARG=2
ISMEAR=0
SIGMA=0.1
NFREE=2
GGA=PE
VOSKOWN=1
LSCALAPACK=.FALSE.
LREAL=AUTO

EDIFF=1E-4
EDIFFG=-0.02
NSW=4500
IBRION=3
ISIF=2
POTIM=0.01
ICHAIN=0
IMAGES=6
SPRING=-5
LCLIMB=.TRUE.
LNEBCELL=.FALSE.
```