



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE SÓLIDOS, SUPERFÍCIES E NANO-ESTRUTURAS

ANANIAS BORGES ALENCAR

**ESTUDO POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E
ESTRUTURAIS DE TALCO E CALCOGENETOS DE MOLIBDÊNIO**

TESE DE DOUTORADO

BELO HORIZONTE, MG

2016

ANANIAS BORGES ALENCAR

**ESTUDO POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E
ESTRUTURAIS DE TALCO E CALCÓGENETOS DE MOLIBDÊNIO**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador:

Prof(a). Dr. Hélio Chacham

BELO HORIZONTE, MG

2016

Folha intencionalmente em branco para inserção da folha de aprovação.

*A minha esposa **Sirley Jackeline**, minha mãe **Neuraci**,
minha irmã **Alda** e a meu pai **Hermenito** (in memoriam).*

Agradecimentos

Após dez anos de vida acadêmica, iniciada em 2006 na UEFS (Universidade Federal de Feira de Santana), mais um ciclo se encerra. Então é hora de agradecer a todos aqueles que de alguma forma estiveram presentes.

Primeiramente agradeço ao Professor **Hélio Chacham** pela orientação, paciência e ensinamentos durante a realização deste trabalho e ao longo deste pouco mais de seis anos.

Agradeço aos meus Pais **Neuraci** e **Hermenito** (*in memoriam*) por sempre apoiarem as minhas decisões, e por todo amor e carinho. A minha irmã (**Alda**) pela força, e por me ajudar na superação de nosso momento mais triste. Um agradecimento especial à minha Esposa, **Jackelline** pelo companheirismo, amor e paciência. Amo todos vocês!

Não poderia deixar de agradecer a **Matheus** e **Geane** por todo apoio na transição Bahia-Minas Gerais, por todo apoio nos momentos mais difíceis e pela amizade sincera.

Aos demais professores do Grupo de Estrutura Eletrônica, Mário, Ricardo e Simone pelas dicas e pela ajuda com nossas dúvidas. Aos Professores Bernardo Neves e Ana Paula Barboza pelas colaborações em trabalhos que resultaram nesta tese.

Aos colegas do Grupo de Estrutura Eletrônica pelas discussões, boa convivência no laboratório e pela amizade.

À comunidade do 302, Alexandre (véi med), André (zeca bastian), Maurisan, Jonathan, Irismar, Alexandre (negão), André (andrezão) e Kagimura (tão queimando o kagi?), pelas resenhas e boa convivência. E também ao novo 302 Thonimar, Nil (Juvenil), João e Jean.

Aos demais colegas da pós, pelos momentos de descontração no almoço e na sala do café.

Aos professores Dickman, Maria Carolina Nemes (*in memoriam*), Mário Mazzoni, Marcos Donizeti R. Sampaio pelos aprendizados nas disciplinas ministradas.

Aos funcionários da Biblioteca, do Departamento de Física e da Pós-Graduação pela atenção e ajuda quando necessário.

Agradeço também a CAPES, FAPEMIG e CNPq por todo apoio financeiro e a UFMG pela infraestrutura.

Resumo

Nesta tese, realizamos cálculos de primeiros princípios, baseados em implementações da Teoria do Funcional da Densidade, para estudar propriedades de materiais bidimensionais (2D). Consideramos os seguintes materiais 2D: o talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) e os calcogenetos de molibdênio MoS_2 , MoSe_2 e ligas MoSSe . O estudo do talco foi dividido em duas partes: o estudo das propriedades mecânicas, onde avaliamos a energia de coesão, o módulo de compressibilidade volumétrica, a barreira de deslizamento, tensão de ruptura e a rigidez a deformações cilíndricas, e o estudo das propriedades eletrônicas de heteroestruturas talco/grafeno. No estudo dos calcogenetos, avaliamos o comportamento destes materiais quando submetidos a valores elevados de deformação extensiva. Quanto a resultados para o talco, mostramos que este apresenta baixos valores para a energia de coesão e para a barreira de deslizamento, assim como um alto valor para a rigidez com relação à deformações cilíndricas. Estes resultados, juntamente com o alto valor da tensão de ruptura, permitiu-nos concluir que o talco poderia ser esfoliado mecanicamente. Este resultado foi confirmado por colaboradores experimentais, sendo possível obter de poucas a várias camadas de talco pelo processo de esfoliação mecânica. Para as heteroestruturas talco/grafeno, investigamos se o talco poderia produzir alguma alteração nas propriedades eletrônicas do grafeno. Verificamos que o talco intrínseco se comporta como um bom substrato para o grafeno, sem qualquer modificação de suas propriedades. No entanto, a presença de impurezas no talco faz com que o grafeno fique fortemente dopado, podendo ser tanto do tipo p como do tipo n. No que diz respeito aos calcogenetos, verificamos que quando submetidos a stress uniaxial extensivo, próximo à ruptura, apresentam um comportamento que é caracterizado pela reorientação da direção zig-zag para armchair. Este comportamento também foi observado em cálculos de dinâmica molecular ab-initio para determinados valores de stress e temperatura T.

Palavras-chave: talco, grafeno, molibdênio, teoria do funcional da densidade

Abstract

In this work, we performed first-principles calculations based on the Density Functional Theory to investigate properties of two-dimensional (2D) materials. We consider the following 2D materials: talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), and molybdenum chalcogenides MoS_2 , MoSe_2 , and MoSSe alloys. The investigation on talc was divided into two parts: the study of mechanical properties, where we evaluated the cohesive energy, the bulk modulus, the energy barrier that has to be overcome to initiate the lateral sliding, the breaking strength and the flexural rigidity, and the study of the electronic properties of talc/graphene heterostructures. In the study of chalcogenides, we investigated the behavior of those materials when subjected to high levels of tensile strain. We show that talc presents small values of interlayer cohesive energy and small values of the energy barrier that has to be overcome to initiate the lateral sliding, as well as a high value of flexural rigidity for the talc monolayer. These results, together with the high value of monolayer breaking strength, allowed us to predict that talc can be mechanically exfoliated. This is consistent with experimental results by co-workers, which found that natural talc can be mechanically exfoliated down to monolayer and few-layers flakes. In the case of talc/graphene heterostructures, we investigated whether talc could produce any changes in the electronic properties of graphene. We found that intrinsic, non-defective talc behaves as a good substrate for graphene, not modifying its properties. However, the presence of impurities in talc monolayer can lead to heavy doping of graphene, which can be either p-type or n-type. In the case of the chalcogenides, we found that when subjected to tensile uniaxial stress, next to breaking strength, they exhibit an anomalous behavior characterized by the reorientation of the zig-zag direction to the armchair direction. This behavior was also observed in ab-initio molecular dynamics in a range of values of stress and temperature.

Keywords: talc, graphene, molybdenum, density functional theory

Sumário

Agradecimentos	4
Resumo	5
Abstract	6
Lista de Figuras	9
Lista de Tabelas	11
Lista de Siglas	12
INTRODUÇÃO	13
1 Métodos de Estrutura Eletrônica	15
1.1 Introdução	15
1.2 Teoria do Funcional da Densidade	15
1.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham	15
1.2.2 O Funcional de Troca e Correlação	18
1.3 Os Pseudopotenciais	19
1.4 O Programa Siesta	21
1.4.1 Combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)	21
1.4.1.1 Erro de superposição de base	22
1.4.2 O hamiltoniano eletrônico e a energia total	23
1.4.3 O Tensor de stress	24
2 Propriedades Estruturais e Eletrônicas do Talco	26
2.1 Introdução	26
2.2 Metodologia aplicada	29
2.3 Propriedades estruturais e mecânicas	29
2.4 Estrutura eletrônica e o efeito de impurezas	41
2.5 Heteroestrutura talco/grafeno	47
2.6 Conclusões	52

3	Efeitos de stress uniaxial em $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_x$	54
3.1	Introdução	54
3.2	Metodologia aplicada	55
3.3	Stress uniaxial em MoX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$)	56
3.4	Conclusões	61
	CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
	Considerações Finais	62
	Referências Bibliográficas	64
A	Dinâmica Molecular <i>Ab-Initio</i> - AIMD	72
A.1	Termostato de Nosé	72
A.2	Ensemble a temperatura e pressão constantes (ensemble NPT)	74
A.3	Comentários sobre Q e W	75
B	Métodos de Análise de Carga	76
B.1	Análise de Mulliken	76
B.2	Método de Hirshfeld	77
B.3	Método de Voronoi	77
C	Teoremas de Hohenberg-Hohn	79
D	Trabalho Publicado	81

Lista de Figuras

1.1	Ciclo de autoconsistência da DFT.	18
2.1	Estrutura do talco formada por uma folha octaédrica o e duas folhas tetraédricas t	26
2.2	Estrutura <i>bulk</i> do talco.	30
2.3	Variação da energia de coesão entre camadas de talco.	31
2.4	Energia de deslizamento em função da distância.	33
2.5	Compressão relativa dos parâmetros de rede do talco em função da pressão.	33
2.6	Comparação entre as curvas stress-strain de monocamadas de grafeno e talco.	35
2.7	Energia elástica por unidade de área em função de $1/R^2$ para nanotubo de talco	36
2.8	Caracterização morfológica e estrutural do talco.	37
2.9	Imagens de AFM de dobras formadas por camadas de talco e os perfis de altura.	37
2.10	Esquema do modelo para a formação de dobras pelas camadas de talco.	38
2.11	Gráfico de h_1 como função de N	40
2.12	Estrutura de bandas para o (a) <i>bulk</i> e (b) monocamada de talco.	41
2.13	Sítios considerados nas substituições no talco.	42
2.14	Estrutura de bandas para o talco <i>bulk</i> com impurezas substitucionais.	44
2.15	Estrutura de bandas para a camada de talco com impurezas substitucionais.	45
2.16	Densidade de estados para o talco <i>bulk</i> com impurezas substitucionais.	45
2.17	Densidade de estados para a camada de talco com impurezas substitucionais.	46
2.18	Heteroestrutura formada pelo grafeno sobre o talco.	47
2.19	Estrutura de bandas para as supercélulas 1:2 e 2:4.	48
2.20	Estrutura de bandas, por spin, para a supercélula 1:2.	50
2.21	Estrutura de bandas, por spin, para a supercélula 2:4.	51
2.22	Projeção sobre os estados 3d da impureza de Fe, em preto, e 2p do C, em vermelho.	51
2.23	Projeção sobre os estados 3p da impureza de Al, em preto, e 2p do C, em vermelho.	52
2.24	Carga no grafeno (10^{14} cm^{-2}) em função de $(\mu_i - \mu_D)$	52
3.1	Estrutura atômica das monocamadas de MX_2	54
3.2	Estrutura de bandas para o MoS_2 e MoSe_2 <i>bulk</i> e monocamada (ML).	56
3.3	Geometria das monocamadas de MoX_{2x} ($X = \text{S}, \text{Se}$).	57
3.4	Curvas de stress-strain nas direções zigzag e armchair no MoS_2	58

3.5	Curvas de stress-strain para o MoX_2 e as ligas MoSSe	58
3.6	Reorientação da direção zigzag para armchair em MoX_2 e ligas MoSSe	59
3.7	Deformação uniaxial na direção zigzag para o MoS_2	60
3.8	Dinâmica molecular à temperatura e stress constantes.	61

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros de rede do talco para as estruturas triclinicas $C\bar{1}$ e $P\bar{1}$	30
2.2	Dados do ajuste da equação de Murnagha para a energia de coesão.	31
2.3	Barreira de energia necessária para o deslizamento de monocamadas adjacentes.	32
2.4	Dados do ajuste da equação de Murnaghan para o volume.	34
2.5	Parâmetros para o ajuste D em $10^{-19} J$	35
2.6	Energia de formação E_{form} (eV/dopante), calculada com o programa SIESTA.	44
2.7	Energia de formação E_{form} (eV/dopante), calculada com o programa VASP.	44
2.8	Parâmetro de rede, distância e energia de ligação entre o grafeno e o talco.	49
2.9	Concentração nominal média, carga em excesso ou falta no grafeno.	50
3.1	Valores para a tensão de ruptura. Os valores de σ_{2D} e E_{2D} estão em N/m.	59
3.2	Valores de tensão entre os quais ocorrem a reorientação dos sistemas estudados.	60

Lista de Siglas

AFM	<i>Atomic-Force Microscopy</i>
BESSE	<i>Basis Set Superposition Errors</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
PAW	<i>Projector-augmented wave</i>
SIESTA	<i>Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms</i>
TMD	<i>Transition Metal Dichalcogenide</i>
vdW	van der Waals

INTRODUÇÃO

O objetivo principal desta tese é o estudo de novos nanomateriais bidimensionais, compostos por camadas, utilizando o formalismo de primeiros princípios. Como exemplos de nanomateriais bidimensionais, podemos citar o grafeno, o nitreto de boro hexagonal (h-BN), o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), o disseleneto de molibdênio MoSe_2 , o talco (também conhecido como pedra sabão) e as heteroestruturas destes materiais. Apresentamos aqui dois trabalhos: o primeiro, e principal trabalho desta tese, é o estudo da propriedades do talco. O segundo trabalho é o estudo de MoS_2 , MoSe_2 e ligas MoSSe sob strain.

Desde que o grafeno foi isolado por esfoliação mecânica por Andre Geim e Konstantino Novoselov em 2004, o que lhes rendeu o Nobel de Física em 2010, surgiu um novo campo de estudo em outros materiais bidimensionais. Desde então, o grafeno passou a ser um centro de atenções, incentivando a descoberta e o estudo de novos materiais e novas propriedades de materiais bidimensionais, como h-BN, MoS_2 e outros.

Entre os “novos” materiais bidimensionais situa-se o talco. O talco é um mineral – filossilicato de magnésio hidratado – muito utilizado na indústria (cosméticos, borracha, tintas, papel, isolante elétrico, cerâmica entre outros) e também no artesanato. Este material tem sua estrutura composta por camadas que são mantidas coesas por forças de van der Waals (vdW), o que torna possível a obtenção de monocamadas pelo processo de esfoliação mecânica, assim como o grafeno, h-BN e outros materiais 2D. Uma outra classe de materiais bidimensionais são os formados por metais de transição e calcogênios (*transition metal dichalcogenide* - TMD). O mais conhecido deste materiais é o MoS_2 , que, assim como o talco, tem sua estrutura formada por camadas que são mantidas unidas por interações de vdW.

Esta tese está organizada da seguinte forma: No Capítulo 1, apresentamos uma revisão da metodologia utilizada nos cálculos. No Capítulo 2, apresentamos o estudo das propriedades do talco, introduzindo uma revisão sobre suas propriedades, obtidas de trabalhos experimentais e também teóricos. Em seguida realizamos os cálculos para propriedades estruturais tais como a energia de coesão, barreira de deslizamento, módulo de compressibilidade volumétrica, tensão máxima de ruptura, e rigidez a deformações cilíndricas. Esta parte do trabalho foi feito em colaboração com o Professor Bernardo R. A. Neves (UFMG) e a Professora Ana Paula Barboza (UFOP), que realizam trabalhos experimentais com este material. Avaliamos também os efeitos de impurezas em sua estrutura eletrônica. Por fim, estudamos a formação de heteroestruturas

talco/grafeno, a fim de verificarmos se o talco e/ou defeitos alteram de alguma forma as propriedades do grafeno. No Capítulo 3, apresentamos o estudo da aplicação de stress uniaxial em materiais 2D como o MoS_2 , MoSe_2 , e ligas MoSSe . Neste capítulos estudamos estes materiais sob a aplicação de valores elevados de tensão uniaxial. Por fim, apresentamos as considerações finais.

Métodos de Estrutura Eletrônica

1.1 Introdução

Em sistemas de muitos corpos, o uso de simulação computacional tem se tornado predominante. Dentro do formalismo da mecânica quântica, o tratamento computacional de sistemas atômicos, moleculares ou sólidos baseia-se na construção de um hamiltoniano e na solução da equação de Schrödinger correspondente à obtenção das propriedades do sistema.

A equação de Schrödinger pode ser resolvida na aproximação de campo médio por meio do método de Hartree-Fock, o qual está baseado na determinação de uma função de onda que depende de $3N$ variáveis espaciais (três variáveis espaciais para cada elétron) e ainda as variáveis de spin [1, 2]. Isto, por um lado, demanda um esforço computacional muito grande, e, por outro lado, não inclui a correlação eletrônica (no caso de uma função de um determinante). Neste sentido, outros métodos passaram a ser desenvolvidos, dentre eles a Teoria do Funcional da Densidade.

1.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* (DFT)) tem como princípio fundamental descrever o sistema de muitas partículas interagentes em termos da densidade eletrônica $n(\vec{r})$ do estado fundamental [2]. Com isso, o princípio variacional, que tinha $3N$ variáveis, passa agora a ser escrito em função da densidade eletrônica que depende apenas de três variáveis. Além disso, a DFT inclui, de forma aproximada, os efeitos da correlação eletrônica, que são de fundamental importância nos cálculos das propriedades do sistema. A DFT foi desenvolvida com base nos trabalhos de Hohenberg e Kohn em 1964 [3], que estabelece a teoria com base em dois teoremas, e de Kohn e Sham em 1965 [4], que apresenta um esquema autoconsistente para a resolução do problema eletrônico.

1.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham

Os teoremas nos quais a DFT está baseada estabelecem que todas as propriedades de um sistema de muitos corpos podem ser escritas como funcionais da densidade eletrônica. Assim,

a densidade passa a desempenhar o papel de variável fundamental do sistema.

Teorema 1. *Em um sistema de partículas interagentes, o potencial $V_{ext}(\vec{r})$ externo que age sobre elas é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.*

Corolário 1. *Se o hamiltoniano é completamente determinado (a menos de uma constante) todas as propriedades do sistema são completamente determinadas dado somente a densidade do estado fundamental.*

Teorema 2. *É possível obter um funcional universal para a energia $E[n]$ em termos da densidade $n(\vec{r})$ válido para qualquer potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. A energia do estado fundamental será o mínimo global deste funcional, e a densidade será a do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.*

Corolário 2. *O funcional é suficiente apenas para determinar a densidade e energia do estado fundamental. Em geral, estados excitados de elétrons devem ser determinados por outros meios.*

Uma prova para estes dois teoremas pode ser encontrada nas referências [5, 6] e no Apêndice C. Com os teoremas de Hohenberg-Kohn fica claro que todas as propriedades do sistema podem ser determinadas unicamente desde que se conheça a densidade do estado fundamental. No entanto, ainda falta um modo prático de como encontrar esta densidade. Isto foi obtido por Kohn e Sham.

A ideia central do formalismo de Kohn-Sham é utilizar um sistema hipotético não interagente e procurar um potencial externo V_s tal que este sistema tenha a mesma densidade do estado fundamental que o sistema real. A densidade eletrônica $n(\vec{r})$ é dada por:

$$n(\vec{r}) = \sum_i n_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (1.1)$$

onde n_i é o número de ocupação de i -ésimo estado. De acordo com o teorema de Hohenberg-Kohn, o funcional para a energia para o sistema real é dado por:

$$E[n(\vec{r})] = T_{ee}[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.2)$$

Somando e subtraindo o funcional da energia cinética do sistema não interagente $T_s[n(\vec{r})]$, e o potencial de Hartree na expressão acima temos:

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[n(\vec{r})], \quad (1.3)$$

onde

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = T_{ee}[n(\vec{r})] - T_s[n(\vec{r})] + V_{ee}[n(\vec{r})] - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (1.4)$$

é o funcional de troca e correlação.

O princípio variacional estabelece que $E[n_0] < E[n]$, ou seja, a densidade que minimiza o funcional $E[n]$ é a densidade do estado fundamental. Desta forma, para obtermos a energia do estado fundamental devemos variar a equação (1.3) com relação à densidade eletrônica, mantendo fixo o número de partículas $\int n(\vec{r})d\vec{r} = N$, e assumindo que $\int |\psi_i(\vec{r})|d\vec{r} = 1$. Fazendo isto, chegamos a

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}' + V_{ext} + V_{XC} \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.5)$$

onde $\frac{\delta E_{XC}}{\delta n} = V_{XC}$, e $\psi_i(\vec{r})$ e ϵ_i são as autofunções e os autovalores de Kohn-Sham respectivamente.

E a energia total, em termos dos autovalores de Kohn-Sham, pode ser escrita como:

$$E[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}' - \int n(\vec{r})\frac{\delta V_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}d\vec{r} + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (1.6)$$

A equação (1.5), conhecida como equação de Kohn-Sham, é idêntica à equação de Schrödinger de uma única partícula, com um potencial efetivo dado por

$$V_{KS} = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}' + V_{ext} + V_{XC}, \quad (1.7)$$

e deve ser resolvida auto-consistentemente. Na figura (1.1) temos um diagrama esquemático do ciclo auto-consistente para resolver-se a equação de Kohn-Sham. Primeiro, fornecemos uma densidade inicial e calculamos o potencial efetivo de Kohn-Sham. Em seguida, resolve-se a equação de Kohn-Sham e obtêm-se a nova densidade. Por fim, comparamos a nova densidade com a inicial. Se elas satisfazem o critério de convergência calculamos os observáveis físicos, senão o ciclo é reiniciado até que a convergência seja atingida.

Até agora, nenhuma aproximação foi usada, de modo que a equação de Kohn-Sham é exata e a densidade encontrada é a mesma obtida ao se resolver a equação de Schrödinger. A questão mais importante da DFT é obter o funcional $E_{XC}[n]$, ou aproximações para este, o que será discutido na próxima seção.

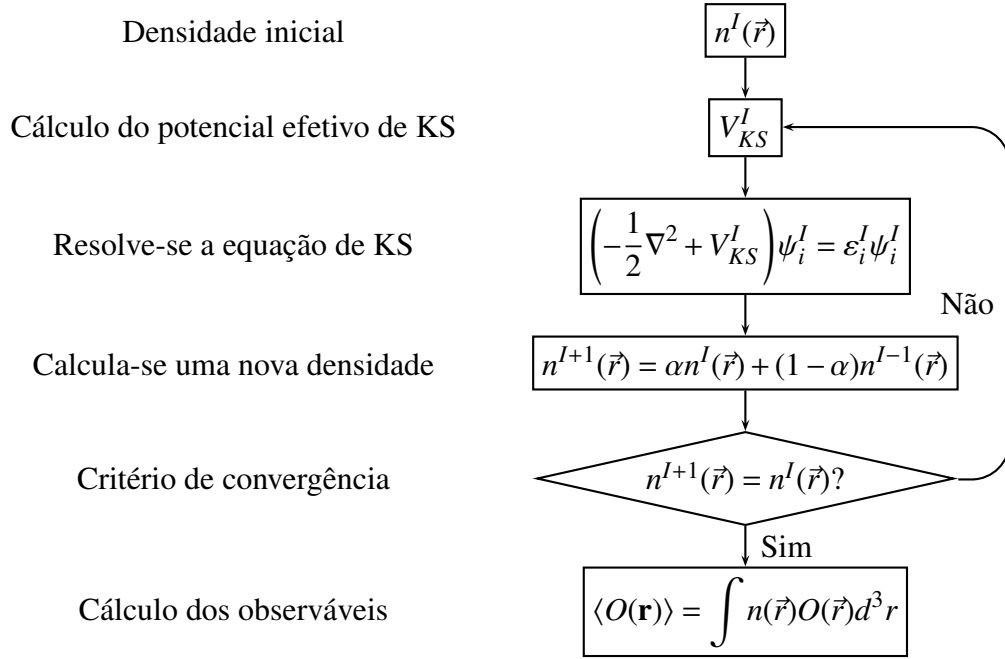


Figura 1.1 Ciclo de autoconsistência da DFT.

1.2.2 O Funcional de Troca e Correlação

A forma exata do funcional $E_{XC}(n)$ é desconhecida. Portanto, é necessário fazer algumas aproximações. Entre as aproximações utilizadas para calcular este termo as mais conhecidas são a Aproximação da Densidade local (*Local Density Approximation* (LDA)) e a Aproximação Generalizada em termos de Gradientes (*Generalized Gradient Approximation* (GGA)).

A aproximação mais simples utilizada é a LDA. Esta assume que a energia de troca e correlação E_{xc} para de um sistema eletrônico é igual a energia de troca e correlação de um gás homogêneo que tem a mesma densidade eletrônica $n(\vec{r})$ no ponto \vec{r} . Aqui, supõe-se ainda que $n(\vec{r})$ varia suavemente nas proximidades de \vec{r} . Assim, escrevemos

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{LDA} d\vec{r}, \quad (1.8)$$

onde ε_{XC}^{LDA} é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $n = n(\vec{r})$.

Se a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ for fortemente não uniforme, a energia de troca e correlação calculada usando o gás de elétrons uniforme não é uma boa aproximação. Em sistemas reais a densidade não é homogênea. Uma forma de corrigir a LDA para sistemas não homogêneos é expressar o funcional $E_{XC}[n]$ em termos do gradiente da densidade de carga total. Essa aproximação, conhecida como GGA, tem a seguinte expressão funcional:

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (1.9)$$

Existem várias propostas para o funcional E_{XC}^{GGA} ; atualmente as mais utilizadas são baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof, de Lee-Yang-Parr-Becke, de Perdew e Wang, de Perdew e de Becke [5]

Estes funcionais apresentam resultados satisfatórios para uma grande variedade de sistemas. No entanto, se um determinado sistema apresenta interações de van der Waals, entre dois fragmentos não ligados quimicamente, estas aproximações falham. A origem da interação de van der Waals está no acoplamento pelo campo elétrico gerado por flutuação quântica na densidade eletrônica de um fragmento com as de outro fragmento. Este é um efeito de correlação dinâmica não-local que os funcionais locais e semi-locais, tais como LDA e GGA, não podem capturar. Para longas distâncias, a interação de van der Waals decai como $E_{vdW} = -C_6/R^6$ para sistemas moleculares [6]. Sistemas típicos de van der Waals são compostos de camada, como o grafite e h-BN.

Recentemente foram desenvolvidos métodos para incluir as interações de van der Waals (vdW) na DFT [7–10] com uma implementação auto-consistente [11]. O método vdW na DFT é computacionalmente e a energia de troca e correlação, para este funcional, tem a forma

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = E_x^{GGA}[n(\vec{r})] + E_c^{LDA}[n(\vec{r})] + E_c^{nl}[n(\vec{r})]. \quad (1.10)$$

Onde E_x^{GGA} é a energia de troca (exchange), descrita pela aproximação GGA. A energia de correlação é dividida em duas partes, uma local E_c^{LDA} , descrita pela aproximação LDA, e uma parte não-local E_c^{nl} , onde são incluídas as aproximações para tratar as interações de vdW.

1.3 Os Pseudopotenciais

O sucesso da DFT ainda não é suficiente para resolver os problemas *ab-initio* de sistemas muito grandes, onde o custo computacional é muito alto. Com isso, surge a necessidade de técnicas para tornar estes métodos aplicáveis. Uma aproximação muito conhecida para sistemas grandes, na DFT, é a teoria do pseudopotencial.

O objetivo da teoria do pseudopotencial é diminuir o custo computacional do cálculo de estrutura eletrônica. Essa teoria leva em consideração o fato de que os elétrons mais internos, do caroço, não participam das ligações químicas, de modo que suas funções de onda praticamente não se alteram quando o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Os pseudopotenciais utilizados nesse trabalho foram obtidos a partir de cálculos atômicos auto-consistentes de norma conservada, segundo o esquema de Troullier e Martins [12–15].

Pseudopotenciais podem ser construídos dentro formalismo da DFT utilizando-se tanto a aproximação LDA quanto a GGA. Se desejarmos construir o pseudopotencial para um átomo isolado, então primeiramente utilizamos as equações de Kohn e Sham de um elétron para este

átomo. Para um átomo de número atômico Z temos:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + V_H(r) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \psi_n(\vec{r}) = \epsilon_n \psi_n(\vec{r}), \quad (1.11)$$

onde V_H é o conhecido potencial de Hartree ou potencial Coulombiano, e V_{xc} é o potencial de troca e correlação. Sabemos que a densidade é dada por:

$$n(\vec{r}) = -e \sum_{n, \text{ocupado}} |\psi_n(\vec{r})|^2, \quad (1.12)$$

sendo a soma sobre os estados ocupados. O potencial de Hartree é então determinado por:

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi e n(\vec{r}), \quad (1.13)$$

que descreve a interação eletrostática de um elétron com a densidade de carga do sistema¹.

Para o potencial de troca e correlação, pode-se utilizar tanto a aproximação LDA, quanto GGA. Conhecidos esses termos, resolve-se a equação de Kohn-Sham para este átomo, utilizando um procedimento autoconsistente para os potenciais de Hartree e troca e correlação.

As pseudofunções são construídas de tal forma que satisfaçam as seguintes propriedades: Os autovalores das pseudofunções de onda e da função de onda real devem ser iguais. Ou seja,

$$E_l^{PP} = E_l^{real}. \quad (1.14)$$

As pseudofunções de ondas devem ser iguais às funções de onda reais a partir de um raio de corte definido. Assim

$$\psi^{PP}(\vec{r}) = \psi^{real}(\vec{r}), \quad r > r_c \quad (1.15)$$

A carga para $r < r_c$ deve ser iguais para ambas as funções de onda normalizada

$$\int_0^{r_c} |\psi^{PP}(\vec{r})|^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi^{real}(\vec{r})|^2 dr, \quad r < r_c. \quad (1.16)$$

O significado desta expressão é que a norma integrada na esfera de raio r_c é igual utilizando qualquer uma das duas funções de onda, isso é chamado de conservação da norma. Essa propriedade garante que o potencial eletrostático produzido fora do raio de corte seja o mesmo para distribuição de carga real e pseudo.

O pseudopotencial para o núcleo e os elétrons do núcleo, $V_{ion,PP}$, é obtido invertendo-se a equação de Kohn-Sham:

$$V_{ion,PP}^n = \epsilon_n - V_H - V_{xc} + \frac{\hbar^2 \nabla^2 \psi_n^{PP}}{2m \psi_n^{PP}}, \quad (1.17)$$

que é resolvido autoconsistentemente com a pseudodensidade de carga dada por

$$n(\vec{r}) = -e \sum_{n, \text{ocupad}} |\psi_n^{PP}(\vec{r})|^2, \quad (1.18)$$

e dando um autovalor ϵ_n e uma pseudofunção de onda ψ_n^{PP} , que por construção concorda com a função de onda real [16].

¹escrito em unidades gaussianas

1.4 O Programa Siesta

Todos os cálculos realizados neste trabalho foram feitos utilizando-se o programa SIESTA. O SIESTA [17] (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms* (SIESTA)), é um programa implementado para fazer cálculos de estrutura eletrônica e simulações de dinâmica molecular *ab-initio* para átomos, moléculas, sólidos e superfícies. Ele utiliza a teoria do funcional da densidade, com aproximações de densidade local (LDA), aproximações generalizadas do gradiente (GGA), ou aproximações de van der Waals (vdW) para o potencial de troca e correlação.

Este código utiliza condições periódicas de contorno e um conjunto de bases numéricas e localizadas, escrevendo os orbitais de Kohn-Sham como combinações linear de orbitais atômicos (LCAO) de alcance finito. As bases localizadas permitem ao SIESTA calcular o hamiltoniano de Kohn-Sham com um custo computacional que escala linearmente com o tamanho, N , do sistema. Isto se deve ao fato de que as funções de base são nulas além de um certo raio de corte. Com isso as propriedades avaliadas na região acima do raio de corte não precisam ser computadas. Isso possibilita uma grande economia de tempo e de esforço computacional.

Também faz-se uso de pseudopotenciais de norma conservada para descrever a interação entre os elétrons de valência e o núcleo e os elétrons do núcleo. As forças sobre os átomos e o tensor stress são calculados com precisão, permitindo simulações de relaxação estrutural e dinâmica molecular.

1.4.1 Combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)

Na LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO)) os estados ψ são escritos como uma combinação linear de orbitais de uma dada base ϕ . Encontrar uma base que represente bem um orbital molecular pode não ser trivial. Para resolver esse problema usamos a LCAO, onde expandimos os autoestados que satisfazem a equação de Kohn-Shan em uma combinação linear de funções semelhantes a orbitais atômicos localizadas em cada sítios atômicos. Assim, temos:

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_j^n C_{ji} \phi_j, \quad (1.19)$$

onde C_{ji} correspondem aos coeficientes da combinação linear. Utilizando a expansão (1.19) para resolver o problema de autovalor

$$H\psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (1.20)$$

multiplicando-se por ψ_i^* , integrando-se em $d\vec{r}$ e minimizando o autovalor de energia ε em relação a C_{ji}^* , obtemos

$$\mathbf{HC} = \varepsilon\mathbf{SC}, \quad (1.21)$$

onde \mathbf{H} é a matriz hamiltoniana, \mathbf{S} é a matriz de sobreposição, \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes e ε é a matriz dos autovalores ε_i , que é diagonal. Os elementos de \mathbf{H} e \mathbf{S} são dada por

$$H_{jk} = \int \phi_j^* H \phi_k d\vec{r} \quad e \quad S_{jk} = \int \phi_j^* \phi_k d\vec{r}. \quad (1.22)$$

A solução que fornece a matriz dos coeficientes satisfazendo a equação (1.21) é obtida da solução não trivial da equação secular abaixo

$$\det[\mathbf{H} - \varepsilon\mathbf{S}] = 0. \quad (1.23)$$

A equação secular (1.23) fornece os autovalores ε_i . Dados os autovalores é possível encontrar os coeficientes C_{ji} .

No SIESTA [17], os orbitais atômicos são produtos de uma função numérica radial e uma harmônica esférica. Sendo assim, para um átomo I , localizado em \vec{R}_I

$$\phi_{lmm}(\vec{r}) = \phi_{ln}(\vec{r}_I) Y_{lm}(\hat{r}_I), \quad (1.24)$$

onde $\vec{r}_I = \vec{r} - \vec{R}_I$. Em geral, há vários orbitais (indexados pelo número quântico n) com a mesma dependência angular, mas com a dependência radial diferente, o que é convencionalmente chamado de base “múltipla- ζ ”. Por exemplo, a base mínima (single- ζ (SZ)) tem uma única função radial para cada orbital. A double- ζ (DZ) tem duas funções radiais para cada orbital, e assim por diante. Quando ligações se formam em moléculas, os orbitais ficam distorcidos (ou polarizados) pela presença dos átomos adjacentes. Essa distorção pode ser levada em conta pela inclusão de funções de base com valor de l acima do “mínimo”, funções de polarização. Isso é feito por meio do uso da polarização perturbativa, através da aplicação de um campo elétrico uniforme. Este procedimento aplicado a um conjunto de base DZ da origem a um conjunto de base Double- ζ de polarização (DZP). Outra característica importante da base é o seu alcance, que é determinado pelo raio de corte (r_c) da base. Acima de um determinado valor de r_c , as funções de bases são nulas. Para bases estritamente localizadas o raio de corte pode ser definido por meio da variação sofrida pela energia quando o orbital é confinado.

1.4.1.1 Erro de superposição de base

Um erro recorrente no uso de orbitais localizados é o chamado erro de superposição de base (*Basis Set Superposition Errors* (BESSE)). Para entendermos melhor a origem deste erro considere por exemplo um sistema composto, formado pelos subsistemas A e B .

$$A + B \longrightarrow AB. \quad (1.25)$$

A energia de formação do sistema AB é obtida pela expressão

$$\Delta E = E(AB) - [E(A) + E(B)]. \quad (1.26)$$

Onde $E(AB)$ é a energia do sistema AB e $E(A)$ ($E(B)$) é a energia do subsistema A (B). A origem do erro está nos cálculos das energias dos subsistemas isolados, $E(A)$ e $E(B)$, devido a diferença entre os conjuntos de suas funções de base e do sistema AB .

A correção de Boys e Bernardi [18] é uma forma de se remover o BSSE. A energia de formação não corrigida do sistema AB é calculada como

$$\Delta E(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - [E_A^A(A) + E_B^B(B)], \quad (1.27)$$

onde usamos a notação $E_{\text{geometria}}^{\text{base}}$ (*sistema*). O BSSE é estimado como:

$$\begin{aligned} E_{BSSE}(A) &= E_A^{AB}(A) - E_A^A(A) \\ E_{BSSE}(B) &= E_B^{AB}(B) - E_B^B(B), \end{aligned} \quad (1.28)$$

subtraindo as equações (1.28) na equação (1.27) temos a energia corrigida

$$\Delta E(AB) = E_{AB}^{AB}(AB) - [E_A^{AB}(A) + E_B^{AB}(B)], \quad (1.29)$$

onde todos os cálculos do subsistemas isolados são feitos com o sistema de átomos “fantasmas” para que a base seja a base completa do sistema AB . Ou seja, a energia $E_A^{AB}(A)$ é obtida para o subsistema A na presença dos orbitais “fantasmas” do subsistema B , apenas a base de B é considerada. O mesmo é feito para a energia $E_B^{AB}(B)$. A equação (1.29) está correta desde que as partes do sistema AB , subsistemas A e B , não sofram deformações devido a interação. Caso ocorram deformações, as equações devem ser reescritas para levar em conta a alteração na energia devido a elas. Neste caso as equações ficam

$$\Delta E(AB) = \underbrace{[E_{AB}^{AB}(AB) - E_{AB}^{AB}(A) - E_{AB}^{AB}(B)]}_I + \underbrace{[E_{AB}^A(A) - E_A^A(A)]}_II + \underbrace{[E_{AB}^B(B) - E_B^B(B)]}_III. \quad (1.30)$$

O termo I é a energia de formação definida na equação (1.27) para os subsistemas rígidos, e os termos II e III são as energias requeridas para deformar os subsistemas A e B respectivamente.

1.4.2 O hamiltoniano eletrônico e a energia total

Dentro da aproximação de pseudopotencial não-local, o hamiltoniano de Kohn-Sham pode ser escrito como

$$H = T + \sum_I V_I^{\text{local}}(\vec{r}) + \sum_I V_I^{KB}(\vec{r}) + V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}), \quad (1.31)$$

onde $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$ é o operador energia cinética (em unidades atômicas), I é um índice do átomo, $V^H(\vec{r})$ e $V^{xc}(\vec{r})$ são os potenciais de Hartree e de troca e correlação, $V_I^{local}(\vec{r})$ e $V_I^{KB}(\vec{r})$ são as partes local e não-local do pseudopotencial do átomo I .

O SIESTA faz uso de manipulações algébricas para calcular separadamente o termo de longo alcance de $V_I^{local}(\vec{r})$. No SIESTA a carga elétrica é separada em duas contribuições: uma parte gerada pela densidade do átomo neutro e isolado (n_0) e a outra gerada pela modificação (δn_0) sofrida devido à formação do sólido ou molécula,

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \delta n(\vec{r}). \quad (1.32)$$

Devido a linearidade da equação de Poisson, o potencial de Hartree fica

$$V^H(n) = V^H(n_0 + \delta n_0) = V^H(n_0) + V^H(\delta n_0) = V^H(n_0) + \delta V^H. \quad (1.33)$$

Agora definimos V^{NA} , o potencial do átomo neutro (NA), como sendo a soma da parte local do pseudopotencial com o potencial de Hartree gerado por n_0 ,

$$V_I^{NA}(\vec{r}) = V_I^{local}(\vec{r}) + V_I^H(\vec{r}). \quad (1.34)$$

O hamiltoniano, equação (1.31), pode ser reescrito da seguinte forma:

$$H = T + \sum_I V_I^{KB}(\vec{r}) + \sum_I V_I^{NA}(\vec{r}) + \delta V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}). \quad (1.35)$$

Utilizando este hamiltoniano, a energia total resulta em

$$\begin{aligned} E = T + V^{nl} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int V_i^{neutro}(\vec{r}) n_j^{neutro}(\vec{r}) d^3 r + E_{xc}[n] - \sum_i U_i^{local} \\ + \int V_i^{neutro}(\vec{r}) \delta n_j^{neutro}(\vec{r}) d^3 r + \frac{1}{2} \int \delta V^H(\vec{r}) \delta n_j^{neutro}(\vec{r}) d^3 r, \end{aligned} \quad (1.36)$$

onde $n^{neutro}(\vec{r}) = n_{local} + n_0$, sendo n_{local} a densidade de carga fictícia que gera o pseudopotencial local.

As forças atômicas são obtidas diferenciando-se a energia total com respeito às coordenadas atômicas, envolvendo derivadas dos elementos de matriz. A relaxação estrutural é obtida quando a maior componente do vetor de força em qualquer átomo for menor que uma tolerância pré-estabelecida.

1.4.3 O Tensor de stress

No SIESTA [17] o tensor de stress é definido como a derivada da energia total com relação ao tensor de strain

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial E}{\partial \epsilon_{ij}} \quad (1.37)$$

onde i, j são os índices das coordenadas cartesianas. Para colocá-lo em unidades de pressão, devemos dividir pelo volume da célula unitária e mudar o sinal. Durante a deformação, todos os vetores de posição, incluindo os vetores dos átomos e da rede, mudam de acordo com

$$r'_i = \sum_{j=i}^3 (\delta_{ij} + \epsilon_{ij}) r_j. \quad (1.38)$$

A forma das funções de base, densidades atômicas e potenciais não mudam, mas sua origem é deslocada pela equação acima. Desta equação temos

$$\frac{\partial r_i}{\partial \epsilon_{jk}} = \delta_{ij} r_k. \quad (1.39)$$

A mudança em E é essencialmente devida a deslocamentos das posições, e portanto o cálculo do stress é quase que perfeitamente paralelo ao das forças sobre os átomos, sendo realizados na mesma seção dos códigos. Por exemplo

$$\frac{\partial T_{mn}}{\partial \epsilon_k^i} = \frac{\partial T_{mn}}{\partial r_{mn}^i} \frac{\partial r_{mn}^i}{\partial \epsilon_k^i} = \frac{\partial T_{mn}}{\partial r_{mn}^i} r_{mn}^k, \quad (1.40)$$

onde $T_{mn} = \langle \phi_m | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_n \rangle$. Uma vez que $\frac{\partial T_{mn}}{\partial r_{mn}^i}$ é avaliado no cálculo das forças, muito pouco esforço é preciso para também multiplicar por r_{mn}^k para o stress.

Entretanto há três exceções para este paralelismo. A primeira se refere a mudança de volume por ponto da rede ou, em outras palavras, o jacobiano da transformação (1.38) nas integrais sobre a célula unitária. Este jacobiano é simplesmente δ_{ij} e leva à contribuição para o stress

$$\left[\int (V^{NA}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \delta V^H(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}) d^3 r + E^{xc}) \right] \delta_{ij}. \quad (1.41)$$

a renormalização da densidade, requerida para conservar a carga quando o volume muda. A segunda exceção vem do fato que, como deformamos a rede, temos uma mudança no fator $1/|\vec{r} - \vec{r}'|$ da integrais da energia eletrostática. Lidamos com esta contribuição no espaço recíproco, quando calculamos o potencial de Hartree, avaliando as derivadas dos vetores no espaço recíproco com respeito a ϵ_{ij} , desde que $G'_\alpha = \sum_\beta G_\beta (\delta_{ji} - \epsilon_{ji})$,

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon_{ij}} \frac{1}{G^2} = \frac{2G_\alpha G_\beta}{G^4}. \quad (1.42)$$

Finalmente, a terceira exceção é a contribuição que surge no funcional de troca e correlação GGA, da mudança do gradiente da densidade deformada $\rho(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}')$ [17].

Propriedades Estruturais e Eletrônicas do Talco

2.1 Introdução

O talco (também conhecido como pedra sabão) é um mineral muito versátil de largo uso na indústria (cosméticos, borracha, tintas, papel, isolante elétrico, cerâmica, entre outros) e também no artesanato. O talco é um filossilicato de magnésio hidratado, que possui fórmula química $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (ou $3MgO.4SiO_2.H_2O$), cujo arranjo espacial é do tipo “t-o-t”; duas folhas tetraédricas (t), formadas por átomos de silício e oxigênio (siloxana) e uma folha octaédrica (o), formada por magnésio e hidroxila (brucita) [19, 20]. As interações entre as unidades estruturais do tipo “t-o-t”, definidas aqui como monocamadas de talco, são mediadas por interações de van der Waals. Na figura (2.1) temos a estrutura do talco.

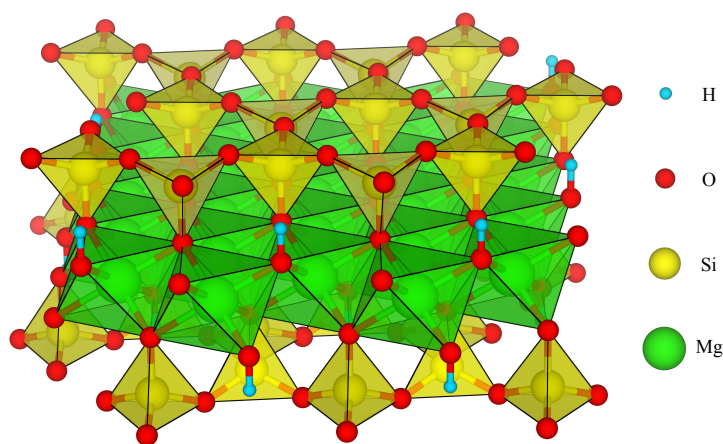


Figura 2.1 Estrutura do talco formada por uma folha octaédrica o, poliedros verde, entre duas folhas tetraédricas t, poliedros amarelo.

Um dos primeiros a descrever a estrutura de materiais filossilicatos foi Pauling [21], a partir de dados de difração de raios-X. Seu trabalho abriu caminho para outros estudos, como o de Gruner [22], que descreve as estruturas do talco e pirofilita. Gruner determinou que tanto o talco como a pirofilita possuem uma estrutura monoclínica $C2/c$ formada por camadas do tipo “t-o-t”. Em 1973 Rayner e Brown [23], também usando raios-X, mostraram que o talco pode possuir estrutura triclínica $C\bar{1}$. Uma estrutura triclínica também foi observada por Akizuki e Zussman [24], assim como uma desordem no empilhamento das monocamadas, também obser-

vada por Kogure e Kameda [25]. Eles associaram esta desordem ao fato de que o plano basal do talco, formado pelos átomos de oxigênio mais externos à camada, ser praticamente liso, ou seja, quase sem corrugações [26], enquanto a pirofilita apresenta uma leve corrugação favorecendo assim uma determinada ordem no empilhamento das camadas.

Devido às discrepâncias encontradas na literatura acerca da estrutura do talco, Perdikatsis e Burzlaff [27] analisaram amostras de talco de várias localidades, e concluíram que o talco ocorre em dois tipos de estruturas, uma triclínica $C\bar{1}$ (pseudomonoclínica Cc) e outra, também triclínica, $P\bar{1}$.

Estudos da compressibilidade do talco também foram realizados para obter-se o módulo de compressibilidade volumétrica B_0 (*bulk modulus*). Os valores obtidos foram: $B_0 = 41,6$ GPa [28], $B_0 = 41$ GPa [29] e $B_0 = 56$ GPa [30]. Em todos os casos, os estudos foram feitos aplicando-se pressão hidrostática ao talco. Cálculos DFT também foram feitos para avaliar estas grandezas, e neste caso os valores de B_0 obtidos foram 37,8 GPa (LDA) [31], e 32,1 e 34,3 GPa (GGA) [32].

Outros trabalhos teóricos também foram realizados para estudar as propriedades estruturais e eletrônicas do talco. Em 1970, Ward e Phillips [33] realizaram cálculos, via potencial de Lennard-Jones, para avaliar a energia de ligação entre as camadas de filossilicatos (talco e pirofilita). Eles concluíram que, para estes materiais, a energia de ligação obtida foi compatível com cálculos de van der Waals para o grafite. Isto levou a conclusão de que as monocamadas de talco interagem por forças de van der Waals.

Tunega *et. al.* [34] realizaram cálculos DFT e mostraram a importância de se levar em consideração as correções de dispersão em cálculos de materiais filossilicatos. Bruno *et.al.* [35] realizaram cálculos em nível Hartree-Fock (HF) e DFT para o cristal e superfícies de pirofilita e talco. Eles observaram uma modesta relaxação das superfícies em relação ao cristal, preservando ainda suas características. Bridgeman e Buckingham [36] também realizaram cálculos *ab-initio* para o talco e pirofilita. Seus resultados mostraram um bom acordo entre as coordenadas calculadas e experimentais. Eles também avaliaram a interação de água com estes minerais, e concluíram que a molécula de água não reage com a hidroxila (OH) para formar H_3O^+ .

O talco é um mineral transparente quando encontrado na sua forma pura, isto é, quando tem a composição $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. No entanto, impurezas podem estar presentes na sua estrutura alterando sua coloração. As impurezas mais comuns encontradas em talco são Fe e Al, em concentrações menores que 2%, e traços de outros elementos como F, Na, K, Mn e Ca [26, 27, 30, 37]. Impurezas de Al aparecem mais comumente substituindo o Si na estrutura do talco, na camada tetraédrica, mas traços deste elemento também podem ser encontrado substituindo Mg, na camada octaédrica [30, 37]. Já as impurezas de Fe aparecem preferencialmente substituindo Mg, mas traços deste elemento podem aparecer substituindo Si [26, 30].

Em 2013 foi encontrado na China uma mina de um mineral de talco que ficou conhecido

como “talco preto” [38]. As análises da composição destas amostras indicam que este talco possui uma baixa concentração de Na, K, Ca, Mn, Fe, Ni e Al, indicando uma composição quase pura. Quando comparado com outras amostras de “talco branco”, este “talco preto” possui uma concentração relativamente alta de F substituindo OH. Outro ponto observado no “talco preto” é a presença de carbono na forma orgânica e carbonato, o que pode ser o responsável pela coloração escura segundo os autores [38].

Neste capítulo, realizamos um estudo por primeiros princípios das propriedades estruturais e eletrônicas do talco *bulk* e em monocamada. Com relação ao *bulk*, avaliamos os resultados quando incluímos as interações de van der Waals por primeiros princípios, uma vez que os trabalhos teóricos apresentados utilizam os funcionais LDA ou GGA, ou apenas incluem correções de dispersão nos cálculos [31, 32, 34–36]. A primeira propriedade do talco investigada foi a energia de interação entre as camadas, energia de coesão ou esfoliação, pois o único resultado encontrado foi obtido utilizando um potencial de Lennard-Jones [33]. Avaliamos também a barreira de energia necessária para iniciar o deslizamento de camadas adjacentes e também o módulo de compressibilidade volumétrica.

Recentes estudos mostraram que a inclusão de nanopartículas de talco em polímeros melhora consideravelmente sua resistência a deformações para concentrações da ordem de 1% [39]. Nestas concentrações existem evidências, por difração de raios-X, de que as nanopartículas de talco estariam na forma de monocamadas, isto é, as nanopartículas seriam flocos de monocamadas imersas no polímero [39]. Diante destes resultados investigamos também o comportamento de monocamadas de talco sob deformação uniaxial para saber qual a tensão máxima suportada por uma monocamada, isto é, sua tensão de ruptura. Outra propriedade estudada foi a rigidez a flexão de uma monocamada, isto é, a resposta elástica de uma camada à flexão ou deformações cilíndricas. Para isso fizemos cálculos de nanotubos hipotéticos de monocamadas de talco como modelos para efeitos de curvatura. O estudo das propriedades estruturais e mecânicas foi feita em colaboração com os professores Bernardo Neves (UFMG) e Ana Paula Barboza (UFOP), e os resultados foram publicados na referência [40]. Para finalizar este estudo, elaboramos um modelo para descrever a formação de possíveis dobras por monocamadas de talco.

Com relação às propriedades eletrônicas, estudamos os efeitos de impurezas de Fe e Al na estrutura eletrônica do talco, assim como possíveis sítios favoráveis.

Na última parte deste capítulo, estudamos a formação de heteroestrutura talco/grafeno. Verificamos se o talco, e a presença de impurezas nele, altera as propriedades eletrônicas do grafeno.

2.2 Metodologia aplicada

A metodologia empregada está baseada no formalismo de primeiros princípios, implementado no programa SIESTA [17]. Utilizamos um conjunto de funções de base double- ζ complementada com orbitais de polarização (DZP), dentro da aproximação generalizada em termos do gradiente (GGA) [41], e também de uma aproximação que inclui as interações de van der Waals (vdW) [9], para o funcional de troca e correlação. O grid no espaço real é equivalente ao comprimento de onda de uma função de onda plana de energia de corte (MeshCutoff) de 450 Ry. No caso específico dos nanotubos de talco, devido ao seu tamanho, utilizamos um MeshCutoff de 100 Ry, e um conjunto de base single- ζ (SZ) e double- ζ (DZ). Todas as geometrias foram otimizadas até que as componentes da força em cada átomo fossem menores que 10 meV/Å. Para as estruturas *bulk*, utilizamos um *k-grid cutoff* de 10 Å para a otimização de geometria, e 50 Å para a estrutura eletrônica, para a integração na zona de Brillouin. Para as monocamadas utilizamos um grid Monkhorst-Pack [42] de 3x3x1, para a otimização da geometria, e 25x25x1, para a estrutura eletrônica.

Para os cálculos de relaxação estrutural, energia de coesão, barreira de deslizamento entre as camadas de talco, e heteroestruturas talco/grafeno, realizamos também cálculos com base de ondas planas com o código VASP [43, 44]. Utilizamos dois funcionais de troca e correlação, o GGA [41] e optB88-vdW [9, 45], e potenciais PAW (*Projector-augmented wave* (PAW)). A energia de corte usada para as ondas planas foi de 600 eV, e todas as estruturas foram otimizadas até que as forças em cada átomo fossem menores que 10 meV/Å.

2.3 Propriedades estruturais e mecânicas

Para nossas simulações, utilizamos as estruturas triclinicas $C\bar{1}$ e $P\bar{1}$ de Perdikatsis e Burzlaff [27] como modelos para o talco. Na figura (2.2), mostramos a estrutura convergida do talco e na tabela (2.1) temos os parâmetros de rede obtidos em nossos cálculos, mostrando uma boa concordância com os valores experimentais [27].

Para calcularmos a energia de coesão entre camadas E_c (ou esfoliação) do talco, adotamos o procedimento empregado por Kim e Chen [46] usado para cálculos com grafite, h-BN e $BC_2N(g-BC_2N)$. O procedimento consistente em realizar uma sequência de cálculos variando o parâmetro de rede (c para a célula $C\bar{1}$ e b para $P\bar{1}$) que, em cada cálculo, é mantido fixo. Desta forma calculamos a variação da energia em resposta a uma compressão uniaxial, ou seja, a variação do volume é inteiramente devida à compressão ao longo do eixo c (célula $C\bar{1}$), ou b (célula $P\bar{1}$). Este procedimento requer apenas um conjunto de energia-volume e o erro associado é pequeno desde que *strain* no plano também seja.

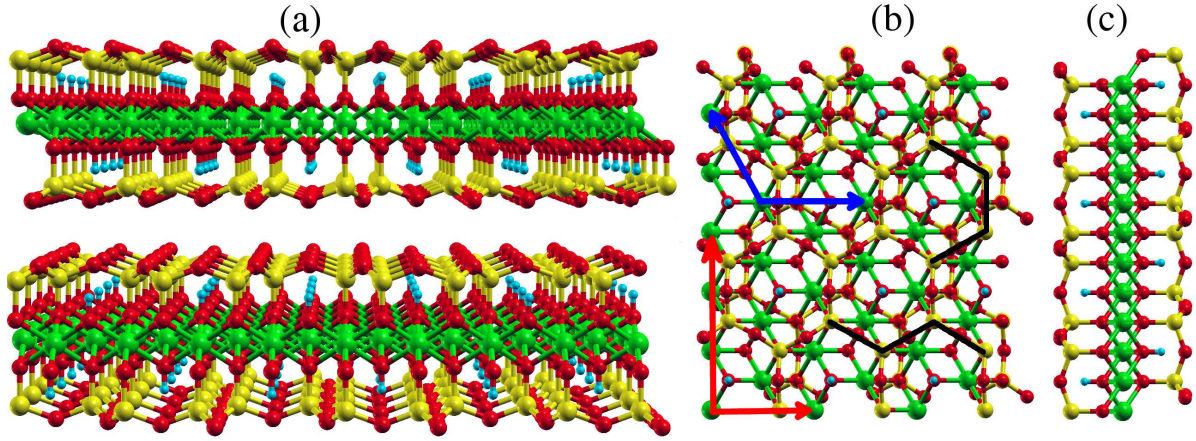


Figura 2.2 (a); Estrutura *bulk* do talco (a), (b); estrutura de monocamada (b) vista superior, onde mostramos as direções zigzag e armchair (traços na cor preta), e (c) vista lateral. Os átomos de magnésio, silício, oxigênio e hidrogênio estão representados respectivamente nas cores verde, amarela, vermelha e azul. As setas nas cores vermelha e azul representam a célula unitária das estruturas tricliníca $C\bar{1}$ e $P\bar{1}$ respectivamente.

Tabela 2.1 Parâmetros de rede do talco para as estruturas triclinícas $C\bar{1}$ e $P\bar{1}$, para os cálculos GGA e vdW, e também os valores experimentais. Todos os valores estão em Å.

		$C\bar{1}$			$P\bar{1}$		
		a	b	c	a	b	c
SIESTA	GGA	5,406	9,370	9,495	5,409	9,509	5,408
	vdW	5,436	9,422	9,439	5,434	9,436	5,431
VASP	GGA	5,339	9,254	9,888	5,341	9,926	5,340
	vdW	5,325	9,237	9,358	5,325	9,356	5,326
	Exp [26]	5,290	9,173	9,460	5,291	9,460	5,290

Nossos cálculos, para cada valor do parâmetro de rede c fixo para a célula $C\bar{1}$ (ou b para a célula $P\bar{1}$), foram realizados zerando-se as componentes iz (ou iy) ($i = x, y, z$) da matriz de stress. Desta forma, variamos o valor de c (ou b) em torno dos valores apresentados na tabela (2.1), e deixamos os sistema relaxar no plano da camada, com um passo de $0,1 \text{ \AA}$, e para cada distância calculamos a energia de coesão pela equação

$$E_c = E_{talco}(x) - E_{camada}(x \rightarrow \infty), \quad (2.1)$$

onde para cada valor de x ($x = c$ ou b), o valor da energia total do talco é subtraída da energia total para as camadas infinitamente separadas uma da outra de modo a não haver interação entre elas.

Na figura (2.3) mostramos os resultados para a energia de coesão em função do parâmetro

de rede c , figura (2.3a), e b , figura (2.3b), bem como o ajustes para a equação de estado de Murnaghan [47]

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1}, \quad (2.2)$$

onde $B'_0 = \left(\frac{dB_0}{dP} \right)_{V_0}$ é a derivada em relação à pressão P da compressibilidade volumétrica B_0 para o volume de equilíbrio V_0 . Os parâmetros obtidos pelo ajuste estão apresentados na tabela (2.2).

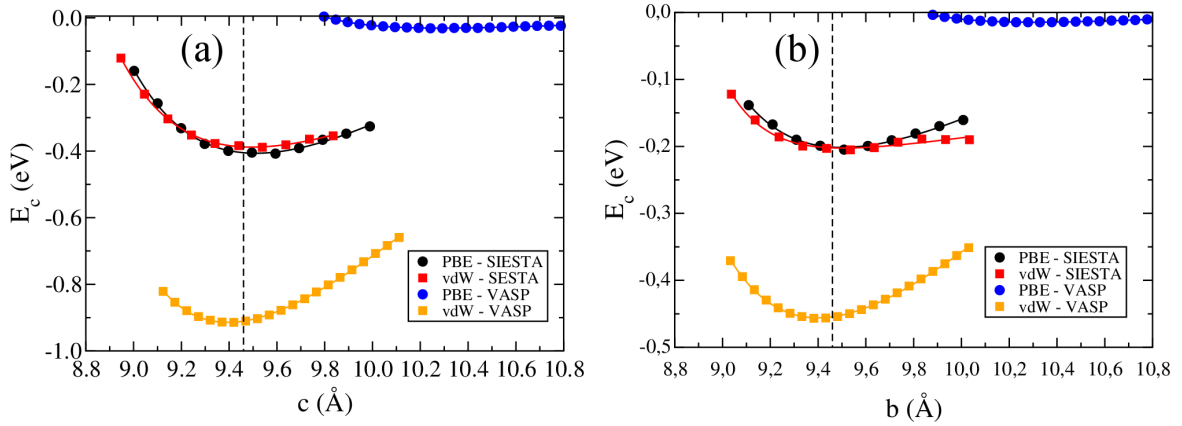


Figura 2.3 Variação da energia de coesão, eq.(2.1), entre as camadas como uma função do parâmetro de rede c e b para as células unitárias triclinica $C\bar{1}$ (a) e $P\bar{1}$ (b), para os funcionais GGA e vdW. As linhas cheias representam os ajustes para a equação de Murnaghan, e a linha tracejada representa o valor experimental para o parâmetro de rede.

Tabela 2.2 Dados do ajuste da equação de Murnaghan. Energia de coesão E_c em J/m^2 , e os parâmetros de rede c e b em Å.

		$C\bar{1}$		$P\bar{1}$	
		E_c	c	E_c	b
SIESTA	GGA	0,13	9,51	0,13	9,50
	vdW	0,12	9,50	0,13	9,51
VASP	GGA	0,01	10,29	0,00	10,30
	vdW	0,30	9,39	0,30	9,40
Exp [27]		—	9,46	—	9,46

Como podemos notar, mais uma vez, os valores teóricos obtidos para b e c estão em bom acordo com resultado experimental [27], ficando cerca de 0,5% maiores, para os cálculos feitos com o programa SIESTA. Para os cálculos feitos com o programa VASP, os valores ficaram

cerca de 8,9% maiores que o experimental para o funcional GGA, e cerca de 0,7% para o funcional vdW. Para o valor da energia de coesão E_c , o único valor encontrado na literatura foi o de Ward e Phillips [33]. O valor por eles calculado foi de $0,98 \text{ J/m}^2$, para filossilicatos (talco e pirofilita), utilizando um potencial de Lennard-Jones. Para fazermos uma comparação com o grafite, realizamos cálculos utilizando o mesmo procedimento descrito acima. Neste caso, encontramos para a energia de coesão do grafite $E_c \approx 1,09 \text{ J/m}^2$ e $E_c \approx 0,84 \text{ J/m}^2$, obtidos respectivamente com o SIESTA e VASP com o funcional vdW, enquanto seu valor experimental é $0,19 \text{ J/m}^2$ [48]. O resultado obtido com o VASP, $E_c \approx 0,84 \text{ J/m}^2$, está em bom acordo com o resultado teórico obtido por Graziano *et.al.* [49] de $E_c \approx 0,79 \text{ J/m}^2$, para o mesmo funcional. Portanto, o talco apresenta uma energia de coesão muito baixa.

Calculamos também a energia necessária para iniciar o deslizamento de uma camada de talco sobre outra. Para isso, consideramos a célula unitária indicada pelas setas em vermelho na figura (2.2b), célula $C\bar{1}$. Os deslizamentos foram realizados através de deslocamentos rígidos das coordenadas atômicas das camadas adjacentes nas direções zigzag e armchair (figura (2.2b)). Iniciamos com o vetor c perpendicular aos vetores a e b , com módulo obtido do cálculo com funcional vdW, tabela (2.2). Então adicionamos frações de a e b às componentes x e y de c , que correspondem as direções zigzag e armchair respectivamente. Calculamos as energias ao longo destes caminhos, e o máximo valor obtido fornece uma estimativa para a barreira de energia. Os valores obtidos estão na tabela (2.3), e na figura (2.4) temos o gráfico da energia em função da distância. Os valores da barreira de energia necessária para iniciar o deslizamento apresentam a mesma ordem de grandeza da energia de coesão calculada antes. Isto faz deste um material possível de ser esfoliado, assim como o grafite, e também explicaria a desordem no empilhamento observada por Akizuki e Zussman [24], e por Kogure e Kameda [25].

Tabela 2.3 Barreira de energia necessária para o deslizamento de monocamadas adjacentes. Os cálculos foram feitos com o funcional vdW. Os valores estão em J/m^2

	zigzag	armchair
SIESTA	0,16	0,20
VASP	0,07	0,13

Para avaliarmos o valor da compressibilidade volumétrica B_0 , que mede a energia necessária para se produzir uma dada deformação no volume do sistema, realizamos cálculos para o talco submetido a pressão hidrostática. Na figura (2.5) temos os gráficos para a variação do volume V e dos parâmetros de rede a , b e c em relação a seus valores a pressão zero V_0 , a_0 , b_0 , e c_0 , para o cálculo com o funcional vdW (implementação do programa SIESTA) da estrutura triclinica $C\bar{1}$, e também o ajuste da equação de estado de Murnaghan [47] e os parâmetros obtidos do ajuste estão na tabela (2.4), onde também temos os resultados para o funcional GGA e para

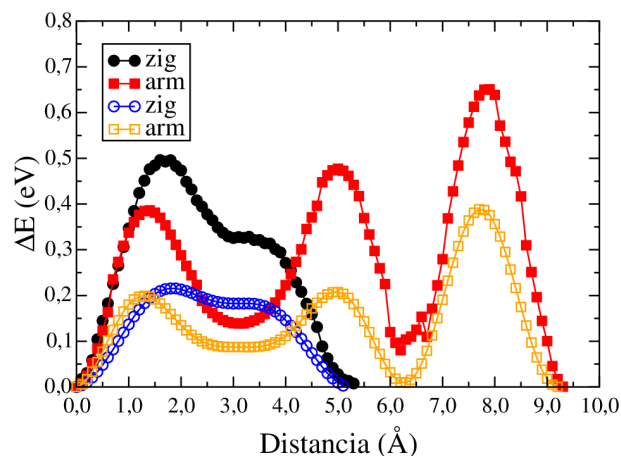


Figura 2.4 Energia de deslizamento em função da distância. Símbolos cheios correspondem aos cálculos feitos com o SIESTA, e símbolos vazios feitos com o VASP.

a estrutura triclínica $P\bar{1}$, para os dois funcionais.

Os valores obtidos para B_0 , tabela (2.4), mostram um bom acordo com os resultados os experimentais de Pawley *et.al.* $B_0 = 41,6$ GPa [28] e $B_0 = 41$ GPa [29], com exceção do valor de B_0 para o cálculo GGA para a célula $C\bar{1}$. Os parâmetros de rede a e b apresentam uma variação de aproximadamente 2%, no intervalo de pressão considerado, enquanto que c varia de aproximadamente 6%, e o volume varia de 10%. Resultados similares foram obtidos para a célula triclínica $P\bar{1}$.

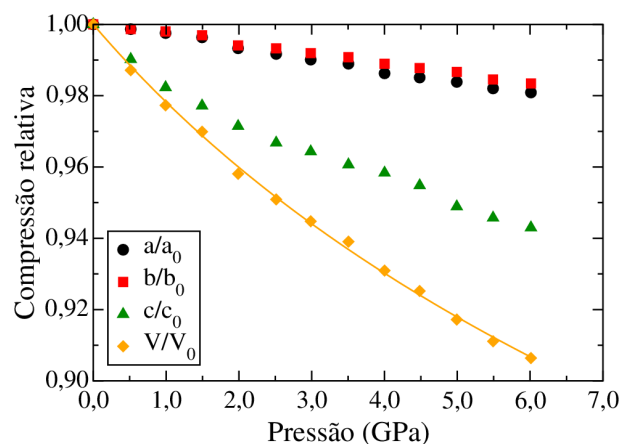


Figura 2.5 Compressão relativa dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária do talco em função da pressão, para o cálculo vdW da estrutura triclínica $C\bar{1}$, em relação aos valores de equilíbrio a_0 , b_0 , c_0 , e V_0 . As linhas representam o ajuste para a equação de Murnaghan.

Outra propriedade do talco investigada foi o comportamento de uma monocamada sob tensão uniaxial. Para isso, usamos uma célula unitária (1x1), e também uma supercélula 2x2, da estrutura triclínica $P\bar{1}$. Para compararmos nossos resultados com grafeno, repetimos os cálculos para uma supercélula 2x2 de grafeno. Para estes cálculos, assumimos as direções

Tabela 2.4 Dados do ajuste da equação de Murnaghan. Volume de equilíbrio V_0 em \AA^3 , e módulo de compressibilidade volumétrica B_0 em GPa.

	$C\bar{I}$		$P\bar{I}$	
	GGA	VDW	GGA	VDW
V_0	473,02	476,10	235,72	237,60
B_0	38,16	43,57	43,18	43,91

zigzag e armchair do grafeno e direções equivalentes para o talco, como destacados (traços na cor preta) na figura (2.2b), e aplicamos a tensão nestas duas direções. As curvas de tensão-deformação (stress-strain) foram calculadas usando o procedimento implementado no código SIESTA. Neste, para cada tensor de stress σ , otimizamos as coordenadas atômicas e os vetores da rede usando com σ como vínculo. A otimização de geometria é realizada considerando-se as coordenadas atômicas e as componentes dos vetores da rede como um conjunto de coordenadas generalizadas. As forças generalizadas associadas aos vetores de rede são as componentes do tensor de stress σ_{ij} e o vínculo é imposto utilizando a diferença $\sigma - \sigma_a$ no processo de otimização das coordenadas (no lugar de σ).

Na figura (2.6) mostramos os resultados para o comportamento de monocamadas de grafeno e de talco sob tensão uniaxial. No caso do talco, tanto a célula unitária como a supercélula 2x2 apresentaram os mesmos resultados. Como podemos observar, tanto o grafeno como o talco apresentam um curva de tensão x deformação que se divide em um regime linear e um regime não-linear para a tensão aplicada. Observamos também que para um mesmo stress aplicado o talco se deforma mais que o grafeno. Outro ponto observado é que a tensão máxima suportada pela monocamada do talco é cerca de 25% menor que a suportada pelo grafeno na direção zigzag, e 8% na direção armchair. A tensão máxima suportada pelo grafeno em nossos cálculos, $\sim 40,0N/m$, está consistente com o encontrado na literatura, $\sim 42N/m$ [50–52]. O alto valor da tensão suportada pela monocamada de talco justifica o uso de nanopartículas de talco para reforçar polímeros [39], ou seja, para aumentar a resistência de polímeros a deformações.

Para completar nosso estudo das propriedades mecânicas do talco, avaliamos sua rigidez a flexão D , que mede a resposta elástica da monocamada a flexão ou deformações cilíndricas. D é usualmente definido, para um plano de espessura h , como

$$D = \frac{Eh^3}{12(1-p^2)}. \quad (2.3)$$

Onde E e p são respectivamente o modulo de Young e razão de Poisson para o plano [53]. De maneira equivalente, D pode ser definido para um material de dimensões atômicas como $D = \frac{d^2(\Delta E/s)}{d\kappa^2}$ para $\kappa \rightarrow 0$, onde $\Delta E/s$ é a energia elástica por unidade de área com curvatura

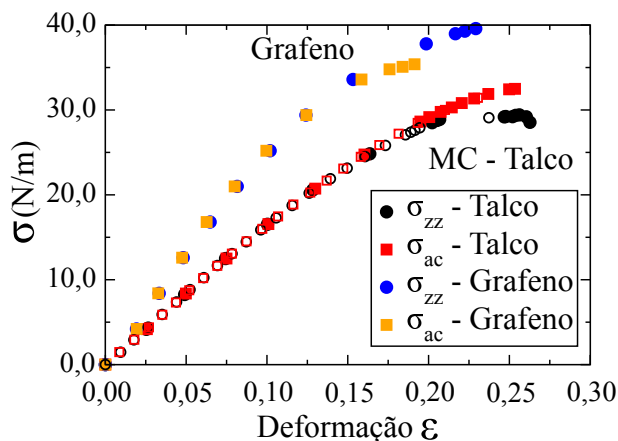


Figura 2.6 Comparação entre as curvas stress-strain de monocamadas de grafeno e talco nas direções zigzag e armchair. Para o talco, símbolo cheio representa os cálculos de uma célula unitária e símbolo vazio uma célula 2x2.

$\kappa = 1/R$. Para calcularmos o valor teórico de D para uma monocamada de talco, realizamos cálculos de nanotubos hipotéticos de monocamadas de talco de vários raios R , e encontramos $\Delta E/s$ em função de $1/R^2$. Ajustando os dados obtidos, para $\frac{\Delta E}{S} = \frac{D}{2R^2} + \frac{g}{R^4}$, encontramos D . Os dados obtidos e o ajuste estão na figura (2.7), assim como a geometria do nanotubo de menor raio, para o qual verificamos a convergência com relação ao conjunto de base utilizado de single- ζ (SZ) para double- ζ (DZ). Para compararmos com o grafeno, realizamos cálculos similares para nanotubos de carbono. Neste caso, verificamos a convergência dos resultados com relação ao conjunto de base de SZ para DZP. Os resultados do ajuste, tanto para os nanotubos de monocamadas de talco quanto para os nanotubos de carbono, estão na tabela (2.5). O valor de D obtido para o grafeno está consistente com outros resultados teóricos de $D_{grafeno} = 2,5 \times 10^{-19} J$ [54–56], e com o valor experimental de $D_{grafeno} = 2,0 \times 10^{-19} J$ [57]. Portanto, podemos afirmar que a monocamada de talco é aproximadamente 30 vezes mais rígida que o grafeno para deformações cilíndricas. Entretanto, em nossos cálculos, não foram observados sinais de fraturas nos nanotubos de talco, nem mesmo para o de menor diâmetro (3,2nm), como pode ser visto na figura (2.7). Isto indica que as monocamadas de talco são muito rígidas, mas não frágeis com relação a deformações cilíndricas.

Tabela 2.5 Parâmetros para o ajuste D em $10^{-19} J$.

Base	Talco		
	SZ	DZ	DZP
D	67,86	—	—
D	Carbono		
	2,32	2,38	2,26

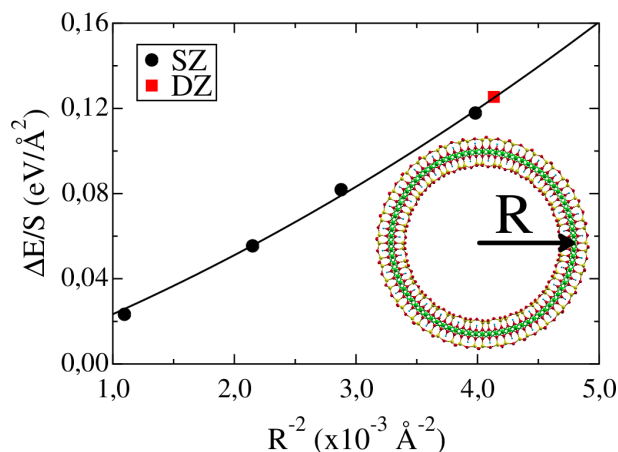


Figura 2.7 Energia elástica por unidade de área em função de $1/R^2$ para nanotubo de talco, raios entre 15,0 e 30,0 Å. Apresentamos também a imagem do nanotubo de menor diâmetro, 32 Å.

O estudo das propriedades estruturais e mecânicas do talco foi realizado em colaboração com os professores Bernardo Neves (UFMG) e Ana Paula Barboza (UFOP). Os resultados estão publicados na referência [40]. A figura (2.8) (reproduzida da referência [40]) mostramos a caracterização morfológica e estrutural de uma até várias camadas de talco. Na figura (2.8a) mostramos uma imagem de *Atomic-Force Microscopy* (AFM)¹ de uma monocamada do talco e também o perfil topográfico medido na região indicada pela faixa cinza. A espessura observada, $\sim 1\text{nm}$, está em bom acordo com o valor experimental, $\sim 0,946\text{nm}$ [27], para o parâmetro de rede c , e também obtido do difratograma de raios-X, figura (2.8b). Na figura (2.8c), mostramos que qualquer número de camadas de talco pode ser obtido pelo método de esfoliação mecânica. E através dos perfis topográfico, temos as indicações de duas ($\sim 2\text{nm}$) até várias camadas de talco de espessura. Por fim, na figura (2.8d) temos um zoom da região indicada pelo quadrado pontilhado da figura (2.8a), que apresenta uma característica interessante das camadas de talco: a monocamada de talco se dobra sobre ela mesma duas vezes, sem qualquer sinal de fratura aparente, formando uma tricamada (faixa em verde). Um desenho esquemático inserido na figura mostra como seria a dobra formada. O perfil topográfico mostra uma espessura para a dobra um pouco maior que 3nm, provavelmente indicando um espaço adicional entre as camadas.

Na figura (2.9) [58] mostramos imagens de AFM e os perfis de alturas de duas amostras de talco que apresentam a formação de dobras pelas camadas. Nos perfis de altura podemos ver que a diferença de altura da amostra de talco sem dobra em relação ao substrato, indicada pelos marcadores em verde na figura (2.9a), é de $\sim 3,75\text{nm}$, enquanto que a diferença indicada pelos marcadores em vermelho na figura (2.9b) é de $\sim 9,56\text{nm}$. Isto indica que as dobras são formadas por mais de uma camada, o que corresponde a quatro ($N=4$) e dez ($N=10$) camadas nestas imagens. Para o valor experimental do parâmetro de rede c , $0,946\text{nm}$ [27], temos $3,78\text{nm}$

¹Do inglês *Atomic-Force Microscopy*.

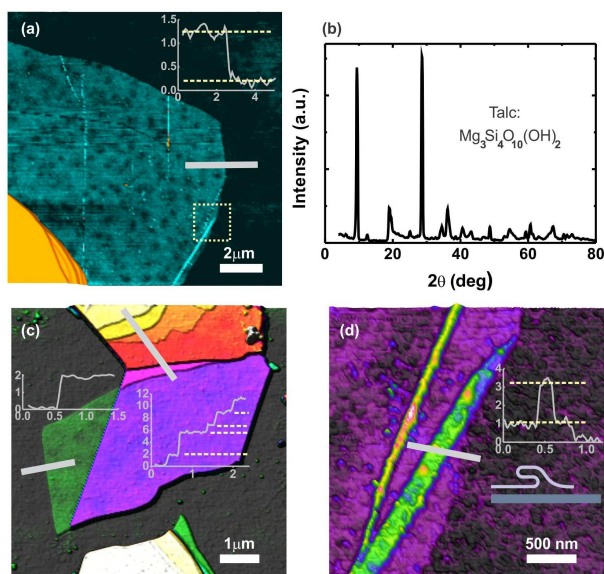


Figura 2.8 Caracterização morfológica e estrutural do talco. (a), (b) e (d) mostram imagens de AFM de camadas de talco. (b) Mostra o difractograma de uma amostra de talco, usada para identificar sua estrutura e estequiometria. Em (a), (c) e (d), temos também os perfis topográfico das regiões indicadas por linhas cinzas. Em (d) temos um desenho adicional que representa a formação de uma dobra formando três camadas.

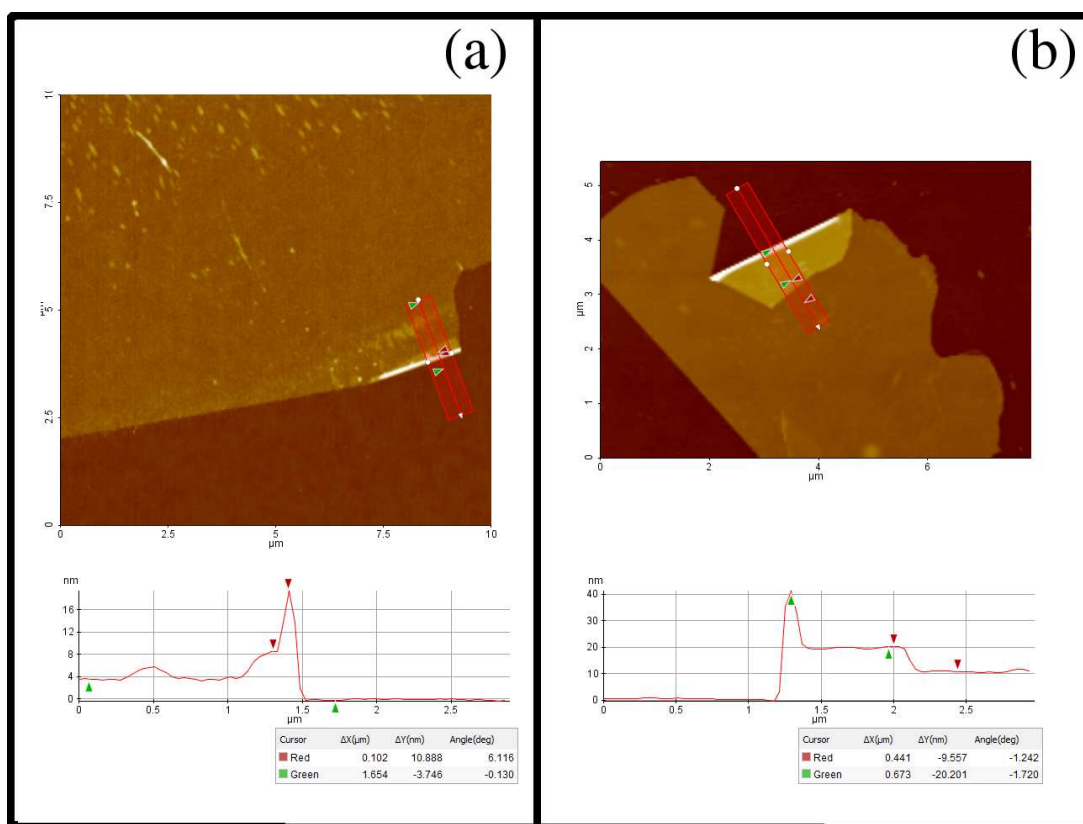


Figura 2.9 (a) e (b) Imagens de AFM de dobras formadas por camadas de talco e os perfis de altura das dobras.

e 9,46nm, respectivamente, para $N=4$ e $N=10$. Para a borda da dobra, o valor da diferença de alturas em relação à parte plana da amostra de talco², são $\sim 10,89$ nm, marcadores em vermelho na figura (2.9a), e $\sim 20,20$ nm, marcadores em verde na figura (2.9b), correspondendo a $N = 4$ e $N = 10$.

As dobras formadas por monocamadas de talco mostram que estas são possíveis de serem obtidas, apesar do alto valor da rigidez a flexão D . E o fato destas dobras não apresentarem fraturas aparentes indicam que as monocamadas são bastantes resistentes no plano, ou seja, apresentam uma grande tensão de ruptura. Isto sugere que podemos obter uma relação entre as diversas quantidades que calculamos até agora (c , ε_b , e D) e a altura da borda da dobra em relação à parte plana da amostra de talco, valor de h_1 na figura (2.10).

Para determinarmos o valor da altura da borda da dobra, construímos um modelo, esquematizado na figura (2.10). Deste modelo encontramos que $h_1 = h_1(\varepsilon_b, d, D)$, onde ε_b é a energia de coesão, d é a espessura da camada (múltiplo do parâmetro de rede c), e D é a rigidez a flexão.

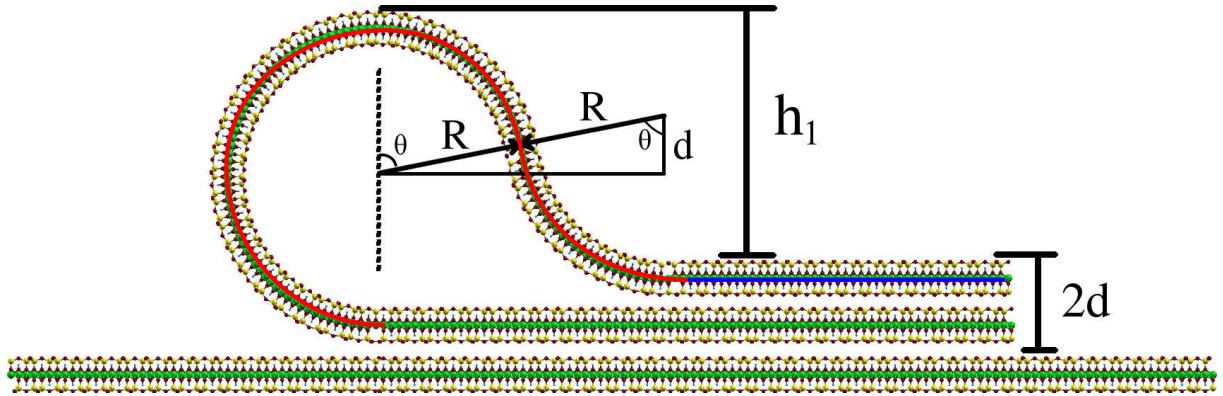


Figura 2.10 Esquema do modelo para a formação de dobras pelas camadas de talco. Consideramos que a região curva tem raio R . Temos destacado os comprimentos l_c em vermelho e l_b em azul.

Considere que L é o comprimento total da parte da camada que formou a dobra. L é formado por duas partes, $L = l_c + l_b$, onde l_c é o comprimento da parte que sofre a deformação, formando a região curva, que assumimos ter raio R , e l_b é o comprimento da região que fica plana, figura (2.10). O comprimento l_c é dado por

$$l_c = (\pi + 2\theta)R = \left(\pi + 2\cos^{-1}\left(\frac{d}{2R}\right) \right) R, \quad (2.4)$$

onde usamos a geometria indicada na figura (2.10), considerando que a região curva tem raio R . O comprimento l_b é dado por

$$l_b = L - l_c = L - \left(\pi + 2\cos^{-1}\left(\frac{d}{2R}\right) \right) R. \quad (2.5)$$

²Valor correspondendo a h_1 na figura (2.10).

A energia necessária para se formar a dobra fica então composta de duas partes: a energia para formar a parte curva (que contribui para aumentar a energia do sistema) e a energia de formação da parte plana (que contribui para reduzir a energia do sistema devido à energia de ligação E_b). Portanto, escrevemos a energia de formação por unidade de comprimento (comprimento na direção perpendicular à figura (2.10)) como

$$\frac{\Delta E}{h} = l_c \left(\frac{D}{2R^2} \right) - l_b \varepsilon_b + \overbrace{L \varepsilon_b}^{Ref.} . \quad (2.6)$$

Onde o último termo do lado direito foi adicionado para redefinir a origem da energia, energia de referência, de modo que quando não temos a formação da dobra $l_c = 0 \Rightarrow l_b = L \Rightarrow \frac{\Delta E}{h} = 0$. Usando as expressões de l_c e l_b , a energia fica escrita como

$$\frac{\Delta E}{h} = \left(\pi + 2 \cos^{-1} \left(\frac{d}{2R} \right) \right) \left(\frac{D}{2R} + \varepsilon_b R \right). \quad (2.7)$$

Para obter analiticamente o raio R da dobra (figura (2.10)), fazemos a aproximação $d = 0$ ($d \ll R$), e encontramos

$$\frac{\Delta E(d=0)}{h} = 2\pi \left(\frac{D}{2R} + \varepsilon_b R \right). \quad (2.8)$$

Derivando a equação acima com relação a R e igualando a zero, encontramos o valor de R como função dos parâmetros ε_b e D

$$R_0 = \sqrt{\frac{D}{2\varepsilon_b}}. \quad (2.9)$$

Da figura (2.10) obtemos a seguinte relação entre o raio R e a altura h_1

$$2R_0 + d = h_1 + 2d \Rightarrow h_1 = 2R_0 - d. \quad (2.10)$$

Portanto, temos como obter a altura h_1 como função de ε_b , d e D

$$h_1 = 2 \sqrt{\frac{D}{2\varepsilon_b}} - d. \quad (2.11)$$

Agora iremos estimar como h_1 varia com o número N de camadas de talco, supondo-se uma dobra de $2N$ camadas que não deslizam entre si. A rigidez a flexão D de uma monocamada é definida pela equação (2.3), onde notamos que D é proporcional ao cubo da espessura h do plano, isto é $D \propto h^3$. Considerando que temos N monocamadas de talco com espessura total h , de modo que $h = Nd$, onde d é a espessura de uma monocamada (parâmetro de rede c). Desta forma, o valor de D em função do número de camadas será

$$D = \frac{Eh^3}{12(1-p^2)} = \frac{EN^3d^3}{12(1-p^2)} = N^3 D_0, \quad (2.12)$$

onde D_0 é a rigidez a flexão de uma monocamada. Substituindo este resultado na equação (2.11), temos a expressão para o valor de h_1 em função do número de camadas

$$h_1 = 2 \sqrt{\frac{N^3 D_0}{2\varepsilon_b}} - Nd = 2R_0 \sqrt{N^3} - Nd. \quad (2.13)$$

Uma outra possibilidade a ser considerada aqui é que as N camadas de talco deslizam umas sobre as outras durante o processo de formação da dobra. Desta forma podemos considerar que a rigidez a flexão D das monocamadas são independentes umas das outras, de modo que $D = ND_0$. Com isto a expressão para o valor de h_1 como uma função do número de camadas será

$$h_1 = 2 \sqrt{\frac{ND_0}{2\varepsilon_b}} - Nd = 2R_0 \sqrt{N} - Nd. \quad (2.14)$$

A equação (2.13) tem um termo proporcional a $\sqrt{N^3}$ que diverge quando o valor de N aumenta. Portanto, trabalhamos apenas com a equação (2.14), considerando que as camadas deslizam umas sobre as outras na formação da dobra. O gráfico de h_1 (equação (2.14)) em função de N , para os valores de ε_b , d e D obtidos em nossos cálculos, está mostrado na figura (2.11). Nesta figura, temos uma comparação entre os valores de h_1 obtidos a partir da equação

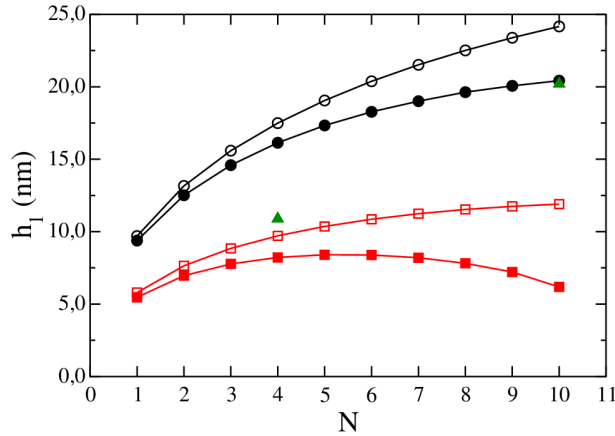


Figura 2.11 Gráfico de h_1 como função de N . Símbolos cheios são os valores de h_1 , equação (2.14), obtidos a partir da equação (2.7), e símbolos vazios os valores obtidos a partir da equação (2.8). Os dois pontos verdes são os valores medidos experimentalmente, figura (2.9). Em preto temos os resultados obtidos com a parametrização feita a partir dos resultados utilizando o SIESTA, e em vermelho a partir do VASP.

(2.7) e (2.8) (sem o com a aproximação $d = 0$). Podemos ver que a aproximação $d = 0$ apresenta bons resultados, de forma que ela pode ser usada sem grandes problemas. Apresentamos também uma comparação entre os valores obtidos com as parametrizações feitas com o SIESTA e com o VASP, e também os valores experimentais. As diferenças entre os valores obtidos com as parametrizações do SIESTA e do VASP vêm da diferença entre os valores de ε_b obtidos com

estes dois programas, uma vez que o valor de D foi obtido apenas com o código SIESTA. Como podemos observar, os resultados obtidos com a parametrização feita com o código VASP fornecem um limite inferior para h_1 , enquanto os resultados obtidos com a parametrização feita com o SIESTA fornecem um limite superior.

2.4 Estrutura eletrônica e o efeito de impurezas

Como sabemos o talco é um material de coloração branca (transparente à luz visível) quando encontrado na sua forma pura, ou seja, com composição química $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. No entanto, a presença de átomos dopantes (impurezas) pode alterar sua coloração. As impurezas mais comuns são Fe e Al, geralmente substituindo Mg e Si. Com isso surgem questões com relação à dopagem como: quais os efeitos da dopagem na estrutura eletrônica do talco? Qual sítio atômico do talco seria energeticamente mais favorável para a substituição pelo átomo dopante, Mg ou Si? Diante destas questões, realizamos cálculos por primeiros princípios para a dopagem do talco por Fe ou Al. Aqui usaremos a notação Y_X , que indica a substituição do átomo X do talco pelo átomo Y do dopante.

Nossos cálculos foram feitos para a célula triclínica $P\bar{1}$ [27]. Na figura (2.12) temos a estrutura eletrônica do talco *bulk* e de uma monocamada. Os resultados indicam que tanto o talco *bulk* quanto sua monocamada possuem um gap de aproximadamente 5,3 eV dentro da metodologia DFT utilizada, confirmando que ele é um isolante.

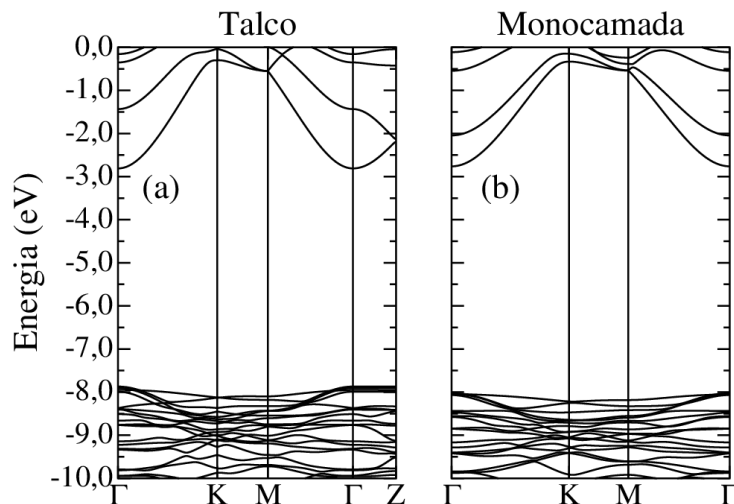


Figura 2.12 Estrutura de bandas para o (a) cristal e (b) monocamada de talco.

O efeito de impurezas foi estudado mediante as substituições Y_X , onde $X = Mg, Si$ e $Y = Fe, Al$. Para o caso das substituições Y_{Mg} , temos dois sítios possíveis, $Mg(1)$ figura (2.13a) e $Mg(2)$ (2.13b). Ambos possuem simetrias locais que são obtidas a partir de distorções da

simetria pontual octaédrica (O) da primeira vizinhança pelos átomos segundo vizinhos, gerando simetria local pertencente ao grupo C_{2h} para o Mg(1) e C_2 para o Mg(2), figuras (2.13a e 2.13b), e de distorções da simetria pontual tetraédrica (T_d), gerando simetria C_{3v} para o Si, figura (2.13c). Com isso temos seis possíveis substituições: $Fe_{Mg(1)}$, $Fe_{Mg(2)}$, Fe_{Si} , $Al_{Mg(1)}$, $Al_{Mg(2)}$ e Al_{Si} .

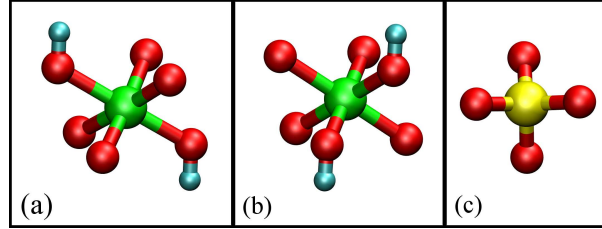


Figura 2.13 Sítios considerados nas substituições $Fe_{Mg(1)}$, $Fe_{Mg(2)}$, Fe_{Si} , $Al_{Mg(1)}$, $Al_{Mg(2)}$ e Al_{Si} . Em (a) temos os sítios Mg(1), (b) Mg(2) e (c) Si. Os átomos de magnésio, silício, oxigênio e hidrogênio estão representados respectivamente nas cores verde, amarela, vermelha e azul.

Avaliamos a estabilidade energética destas substituições através da energia de formação. Para isso, introduzimos os potenciais químicos apropriados μ_{Mg} , μ_{Si} , μ_O , μ_H , μ_{Fe} e μ_{Al} . Este potenciais químicos foram obtidos através dos cálculos das energias totais dos sistemas oxigênio molecular (O_2) para μ_O , molécula de água (H_2O) para μ_H e quartzo- α (SiO_2) para μ_{Si} . Para μ_{Mg} , μ_{Fe} e μ_{Al} , consideramos dois sistemas para cada, óxido de magnésio (MgO), hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$), óxido de ferro II e III (FeO e Fe_2O_3), óxido de alumínio (Al_2O_3) e o hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$). Todos estes potenciais químicos foram obtidos a partir das equações (2.15) e (2.16)

$$\mu_O^{O_2} = \frac{1}{2} E_{Total}^{O_2}, \quad (2.15a)$$

$$\mu_H^{H_2O} = \frac{1}{2} (E_{Total}^{H_2O} - \mu_O^{O_2}), \quad (2.15b)$$

$$\mu_{Si}^{SiO_2} = E_{Total}^{SiO_2} - 2\mu_O^{O_2}, \quad (2.15c)$$

$$\mu_{Mg}^{MgO} = E_{Total}^{MgO} - \mu_O^{O_2}, \quad (2.15d)$$

$$\mu_{Mg}^{Mg(OH)_2} = E_{Total}^{Mg(OH)_2} - 2(\mu_O^{O_2} + \mu_H^{H_2O}). \quad (2.15e)$$

$$\mu_{Fe}^{FeO} = E_{Total}^{FeO} - \mu_O^{O_2}, \quad (2.16a)$$

$$\mu_{Fe}^{Fe_2O_3} = \frac{1}{2} (E_{Total}^{Fe_2O_3} - 3\mu_O^{O_2}), \quad (2.16b)$$

$$\mu_{Al}^{Al(OH)_3} = E_{Total}^{Al(OH)_3} - 3(\mu_O^{O_2} + \mu_H^{H_2O}), \quad (2.16c)$$

$$\mu_{Al}^{Al_2O_3} = \frac{1}{2} (E_{Total}^{Al_2O_3} - 3\mu_O^{O_2}). \quad (2.16d)$$

Calculamos as energias de formação pela equação

$$E_{form} = E_{total}[Talco + Y_X] - E_{total}[Talco] + \mu_X - \mu_Y, \quad (2.17)$$

onde $E_{total}[Talco + Y_X]$ é a energia total do sistema incluindo o átomo dopante Y , $E_{total}[Talco]$ é a energia total do talco puro, enquanto μ_X e μ_Y são respectivamente os potenciais químicos do átomo substituído X (Mg ou Si) e do átomo dopante Y (Fe ou Al). A energia de formação do talco puro pode ser calculada da expressão

$$E_{form}[Talco] = E_{total}[Talco] - N_{Mg}\mu_{Mg} - N_{Si}\mu_{Si} - N_O\mu_O - N_H\mu_H, \quad (2.18)$$

onde N_i e μ_i são o número de átomos e o potencial químico da espécie i , respectivamente. Com isso, encontramos os seguintes valores para a energia de formação do talco $-3,03$ eV (MgO) e $1,89$ eV ($Mg(OH)_2$). Para a monocamada os valores encontrados foram $-2,34$ (MgO) e $1,11$ eV ($Mg(OH)_2$), para o programa SIESTA. Para o programa VASP encontramos, para o talco, $-2,26$ (MgO) e $0,57$ eV ($Mg(OH)_2$).

Na tabela (2.6) mostramos as energias de formação, calculadas com o código SIESTA, por dopante, calculadas a partir da equação (2.17). Os cálculos da energia de formação indicam que o sítio mais favorável para o Fe depende do ambiente químico considerado. Usando o FeO como fonte de Fe, e o MgO para o Mg, o sítio mais favorável para o Fe é substituindo o Si, enquanto que usando o $Mg(OH)_2$ como fonte de Mg o sítio mais estável é substituindo Mg. Os mesmos resultados foram obtidos usando o Fe_2O_3 como fonte de Fe. No caso do Al, os resultados independem do ambiente químico considerado. Neste caso o sítio mais estável para o Al é sempre substituindo o Si. As energias de formação para os dois sítios do Mg, Mg(1) e Mg(2) na figura (2.13), foram idênticas. Para as monocamadas de talco dopadas as energias de formação, valores entre parêntesis na tabela (2.6), apresentam valores quantitativamente diferentes dos obtidos para o cristal, mas com as mesmas tendências descritas acima.

Na tabela (2.7) mostramos os valores da energia de formação por dopante, calculadas com o código VASP. Estes resultados indicam que o sítio mais favorável é sempre o do Si, independe do ambiente químico considerado, tanto para o Fe como para o Al. Também obtemos que as energias de formação para os dois sítios do Mg são idênticas.

Na figura (2.14) mostramos as estruturas de bandas por spin para o talco, e na figura (2.15) para a monocamada, em cada caso de dopagem. Podemos ver que a dopagem por Fe introduz estados no gap da estrutura eletrônica do talco. Estes têm origem nos elétrons 3d do Fe, como visto nas figuras (2.16) e (2.17), em que mostramos a densidade de estados. Estes resultados também mostram uma dopagem tipo n para Al_{Mg} , e tipo p para Al_{Si} .

Tabela 2.6 Energia de formação E_{form} (eV/dopante), calculada com o programa SIESTA. O momento magnético μ de cada defeito é indicado em unidades do momento de spin do elétron. Entre parêntesis são as energias de formação para as monocamadas dopadas.

	<i>MgO</i>	<i>Mg(OH)₂</i>	<i>MgO</i>	<i>Mg(OH)₂</i>	μ
	<i>FeO</i>		<i>Fe₂O₃</i>		
Fe_{Mg}	0,67 (0,65)	-0,97 (-0,50)	2,07 (1,67)	0,44 (0,52)	4,0
Fe_{Si}	-0,40 (-0,19)	-0,40 (-0,19)	1,00 (0,83)	1,00 (0,83)	4,0
	<i>Al(OH)₃</i>		<i>Al₂O₃</i>		
Al_{Mg}	6,91 (6,13)	5,27 (4,98)	4,79 (4,52)	3,15 (3,37)	0,0
Al_{Si}	3,71 (3,63)	3,71 (3,63)	1,59 (2,02)	1,59 (2,02)	1,0

Tabela 2.7 Energia de formação E_{form} (eV/dopante), calculada com o programa VASP. O momento magnético μ do defeito é indicado em unidades do spin do elétron.

	<i>MgO</i>	<i>Mg(OH)₂</i>	<i>MgO</i>	<i>Mg(OH)₂</i>	μ
	<i>FeO</i>		<i>Fe₂O₃</i>		
Fe_{Mg}	0,68	-0,26	2,27	1,32	4,0
Fe_{Si}	-0,80	-0,80	0,79	0,79	4,0
	<i>Al(OH)₃</i>		<i>Al₂O₃</i>		
Al_{Mg}	6,50	5,56	5,26	4,32	0,0
Al_{Si}	2,93	2,93	1,69	1,69	1,0

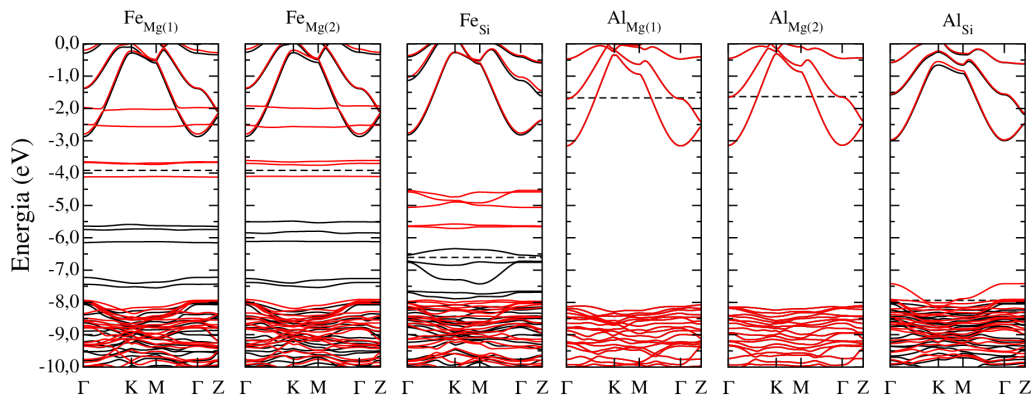


Figura 2.14 Estrutura de bandas para o talco *bulk* com impurezas substitucionais: $Fe_{Mg(1)}$, $Fe_{Mg(2)}$, Fe_{Si} , $Al_{Mg(1)}$, $Al_{Mg(2)}$ e Al_{Si} .

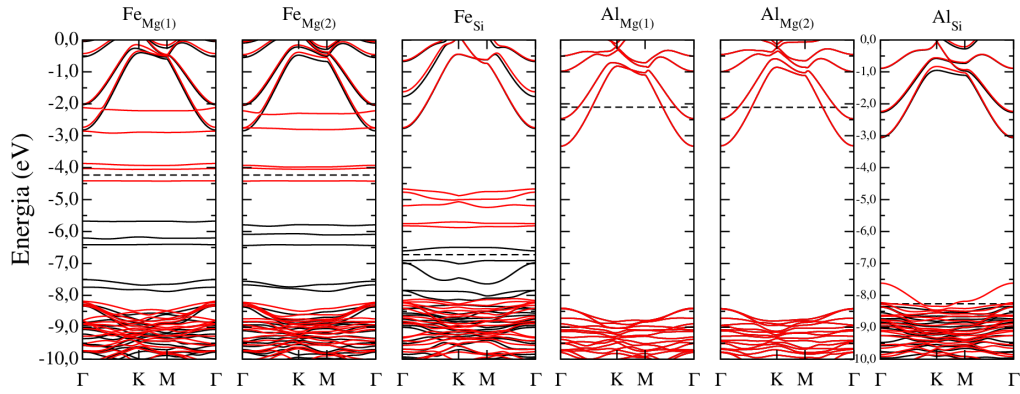


Figura 2.15 Estrutura de bandas para a camada de talco com impurezas substitucionais: $Fe_{Mg(1)}$, $Fe_{Mg(2)}$, Fe_{Si} , $Al_{Mg(1)}$, $Al_{Mg(2)}$ e Al_{Si} .

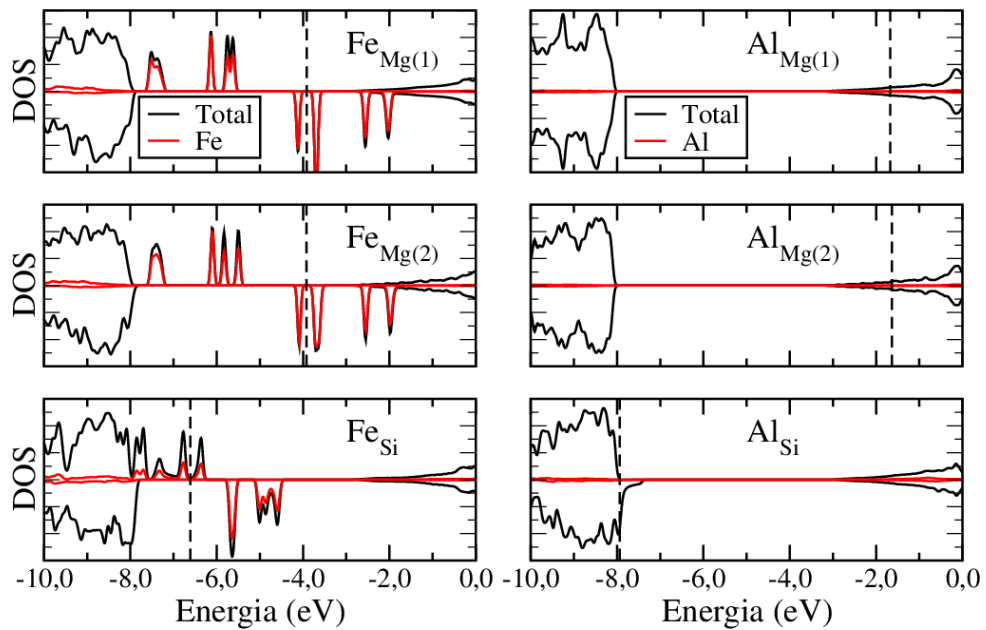


Figura 2.16 Densidade de estados para o talco *bulk* com impurezas substitucionais: $Fe_{Mg(1)}$, $Fe_{Mg(2)}$, Fe_{Si} , $Al_{Mg(1)}$, $Al_{Mg(2)}$ e Al_{Si} .

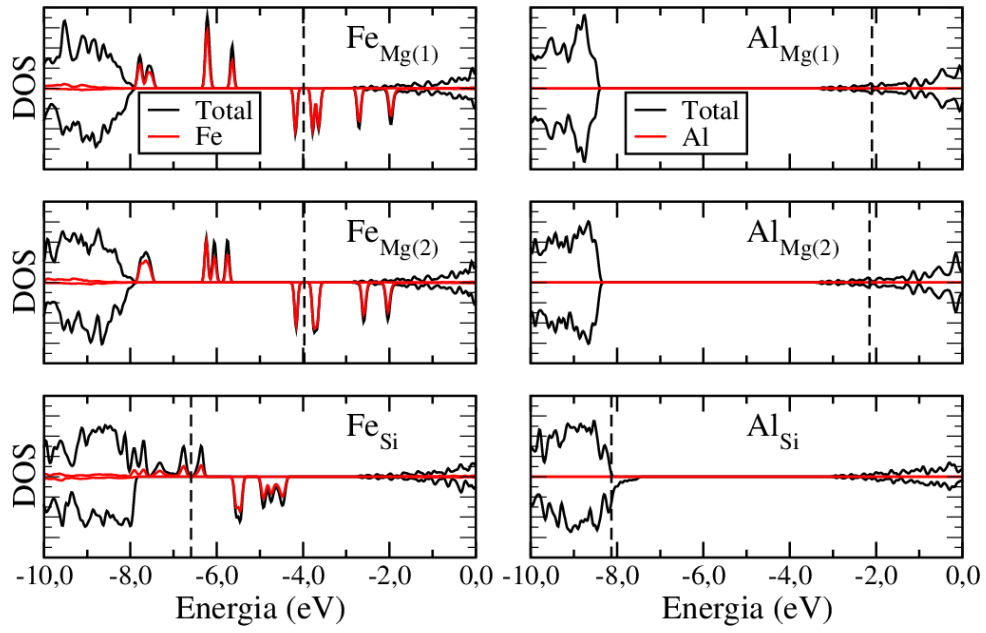


Figura 2.17 Densidade de estados para a camada de talco com impurezas substitucionais: $Fe_{Mg(1)}$, $Fe_{Mg(2)}$, Fe_{Si} , $Al_{Mg(1)}$, $Al_{Mg(2)}$ e Al_{Si} .

2.5 Heteroestrutura talco/grafeno

Uma possibilidade de aplicação para talco de poucas camadas é a formação de heteroestruturas com o grafeno. Verificaremos inicialmente se a presença da monocamada de talco próximo ao grafeno induz alguma alteração nas propriedades eletrônicas do grafeno. Na figura (2.18) temos a estrutura convergida do grafeno sobre a monocamada de talco, sistema talco/grafeno. Para o estudo deste sistema utilizamos a implementação da DFT dos programas SIESTA [17] e VASP [43, 44].

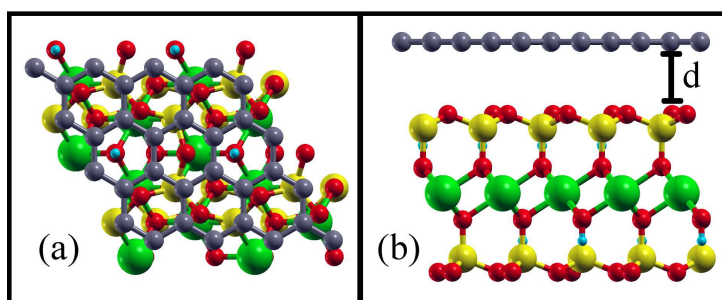


Figura 2.18 Heteroestrutura formada pelo grafeno sobre o talco. (a) vista superior e (b) vista lateral. d é a distância entre o grafeno e o plano basal dos oxigênios da superfície do talco. Os átomos de magnésio, silício, oxigênio, hidrogênio e carbono estão representados respectivamente nas cores verde, amarela, vermelha, azul e cinza.

Começamos por convergir as estruturas do talco e do grafeno separadamente. Para estes, encontramos os seguintes valores para os parâmetros de rede $a_{talco}^{SIESTA} = 5,41\text{Å}$, $a_{talco}^{VASP} = 5,32\text{Å}$, $a_{grafeno}^{SIESTA} = 2,48\text{Å}$ e $a_{grafeno}^{VASP} = 2,48\text{Å}$. Devido à incompatibilidade entre os parâmetros de rede do talco e do grafeno, construímos uma supercélula 1:2, que é formada por uma célula unitária do talco e uma supercélula 2x2 ($a = 4,96\text{Å}$) do grafeno. Procedendo assim, obtemos uma diferença relativa de aproximadamente $\sim 7 - 9\%$ entre os parâmetros de rede da supercélula 2x2 do grafeno e da célula unitária do talco. Para convergir a estrutura do sistema talco/grafeno deixamos os vetores de rede do sistema variarem, e encontramos os valores $a_{1:2}^{SIESTA} = 5,15\text{Å}$ e $a_{1:2}^{VASP} = 5,08\text{Å}$. Desta forma, a compatibilidade entre os parâmetros de rede do sistema foi alcançada mediante a aplicação de strain tanto no talco (compressivo) quanto no grafeno (extensivo). O talco fica sob um strain de $\varepsilon_{talco}^{SIESTA} = -4,8\%$ e $\varepsilon_{talco}^{VASP} = -4,5\%$, enquanto que para o grafeno $\varepsilon_{grafeno}^{SIESTA} = 3,8\%$ e $\varepsilon_{grafeno}^{VASP} = 2,4\%$. Também calculamos a energia de interação, E_b , entre o talco e o grafeno. Os valores obtidos foram $E_b^{SIESTA} = 0,18\text{ J/m}^2$ (0,26 eV) e $E_b^{VASP} = 0,28\text{ J/m}^2$ (0,38 eV). Estes valores são da mesma magnitude dos valores obtidos para a energia de coesão entre camadas de talco (vide seção (2.3)). Para a distância entre o grafeno e o plano basal do talco, os valores obtidos foram $d_{1:2}^{SIESTA} = 3,71\text{Å}$ e $d_{1:2}^{VASP} = 3,14\text{Å}$. Estes valores são

³Resultado obtido com correção de base

maiores que a distância entre as camadas de talco, distância entre os planos de oxigênio de duas camadas vizinhas, que são $d^{SIESTA} = 2,90\text{\AA}$ e $d^{VASP} = 2,84\text{\AA}$.

Para este mesmo sistema talco/grafeno construímos também uma supercélula 2:4, que é formada por uma supercélula 2x2 do talco e uma 4x4 do grafeno, cujo o parâmetro de rede é $a^{SIESTA} = 10,30\text{\AA}$. Na figura (2.19) mostramos a estrutura de bandas e a densidade de estados, projetada no talco e no grafeno, do sistema talco/grafeno sem impurezas, para as supercélulas 1:2 e 2:4. Como podemos ver, os resultados indicam que o talco não altera as propriedades do grafeno próximo ao nível de Fermi, indicando ser um “bom” substrato para o grafeno.

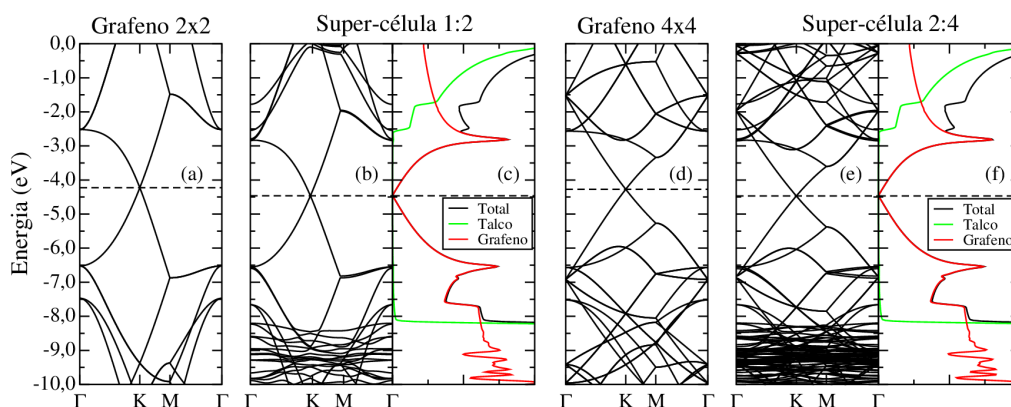


Figura 2.19 Estrutura de bandas para as supercélulas (a, b, c) 1:2 e (d, e, f) 2:4. Em (a) e (d) temos o grafeno isolado, (b) e (e) sistema talco/grafeno, (c) e (f) a densidade de estados total (em preto) e projetada no talco (em verde) e grafeno (em vermelho). A linha tracejada representa o valor da energia de Fermi.

Como afirmamos, o talco é um mineral que pode ser encontrado tanto em sua forma pura como dopado por impurezas, como Fe e Al. Diante disso, verificamos se estas impurezas alterariam de alguma forma as propriedades eletrônicas do grafeno. Para este estudo consideramos as seguintes substituições: $Fe_{Mg(1)}$, $Fe_{Mg(2)}$, $Fe_{Si(1)}$, $Fe_{Si(2)}$, $Al_{Mg(1)}$, $Al_{Mg(2)}$, $Al_{Si(1)}$ e $Al_{Si(2)}$. Aqui temos uma possibilidade a mais para o sítio do Si, ou seja, a impureza pode estar na camada de SiO mais próxima, sítio $Si(2)$, ou mais afastada, sítio $Si(1)$, do grafeno (figura 2.18).

Na tabela (2.8) mostramos os valores para o parâmetro de rede a , distância d_0 entre o grafeno e o plano basal do talco, e a energia de interação E_b entre o talco e o grafeno, obtidos com os programas SIESTA e VASP, para a supercélula 1:2. Os valores de E_b para o programa SIESTA não foram apresentados aqui por não ter sido possível realizar a correção de base [18]. Sem esta correção os valores de E_b indicam que o sistema não dopado apresenta uma energia de ligação maior que o sistema dopado, onde o esperado seria o contrario, uma vez que o grafeno fica mais próximo do talco devido a transferência de carga. Por outro lado, com o programa VASP, podemos notar que a presença do defeito faz com que o grafeno fique mais ligado ao talco, reduzindo a distância entre o talco e o grafeno. Este efeito é devido a transferência de

carga entre o grafeno e o talco, ou seja, quanto maior a transferência de carga mais ligado o sistema fica. Na tabela (2.9) mostramos os resultados para esta transferência de carga por unidade de área $(\Delta q/e)/A$ (carga de Voronoi (Apêndice B.3)) para as supercélulas 1:2 e 2:4. Nela apresentamos também a concentração nominal média para cada supercélula. Podemos notar que a carga em excesso no grafeno não acompanha a mudança nominal na concentração do dopante.

Tabela 2.8 Resultados obtidos com os programas SIESTA e VASP, para uma supercélula 1:2. Parâmetro de rede a (Å), distância d entre o grafeno e o plano basal da camada de talco (Å), energia de ligação E_b entre o grafeno e a camada de talco (J/m²).

	SIESTA		VASP		
	a	d_0^*	a	d_0	E_b
não dopado	5,15	3,23	5,08	3,14	0,28
$Fe_{Mg(1)}$	5,12	3,11	5,08	3,14	0,33
$Fe_{Mg(2)}$	5,14	3,11	5,08	3,17	0,43
$Fe_{Si(1)}$	5,18	3,07	5,09	3,08	0,45
$Fe_{Si(2)}$	5,17	2,90	5,08	2,97	0,57
$Al_{Mg(1)}$	5,15	2,91	5,09	2,87	0,67
$Al_{Mg(2)}$	5,16	2,90	5,09	2,88	0,67
$Al_{Si(1)}$	5,17	3,02	5,08	2,99	0,66
$Al_{Si(2)}$	5,15	2,88	5,07	2,87	1,02

*Sem correção de base.

Nas figuras (2.20) e (2.21) mostramos as estruturas de bandas, por spin, para cada dopagem, para as supercélulas 1:2 e 2:4. Aqui podemos notar que, assim como observado na figura (2.15), a substituição Fe_{Mg} introduz estados na região que corresponde ao band gap do talco. Comparando com a estrutura de bandas do caso sem dopagem (figura (2.19)), podemos ver que esta dopagem não introduz uma transferência de carga significativa, enquanto que a substituição Fe_{Si} produz uma dopagem tipo p (aceitador) no grafeno, como visto na tabela (2.9). As substituições Al_{Mg} e Al_{Si} introduzem uma dopagem significativa no grafeno, sendo tipo n (doador) para Al_{Mg} e tipo p (aceitador) para Al_{Si} , tabela (2.9). Tal mecanismos de dopagem indireta por defeito não é específico do para a heteroestrutura talco/grafeno, mas também foi previsto em estudos de heteroestruturas de grafeno/BN [59].

Na figura (2.22) mostramos as projeções na estrutura de bandas nos estados 3d do Fe e 2p do C, e na figura (2.23) temos as projeções da estrutura de bandas nos estados 3p do Al e 2p do C, para a supercélula 2:4. Os estados que aparecem na região correspondendo ao gap do talco são os estados 3d do átomo de Fe. Já os estados 2p do C são os únicos presentes no ponto

Tabela 2.9 Concentração nominal média em 10^{14}cm^{-2} , e carga em excesso ($(\Delta q/e)/A < 0$) ou falta ($(\Delta q/e)/A > 0$) (10^{14}cm^{-2}) no grafeno, para as supercélulas 1:2 e 2:4.

	SIESTA		VASP
Supercélula	1:2	2:4	1:2
Concentração	4,4	1,1	4,5
não dopado	0,07	0,08	0,22
$Fe_{Mg(1)}$	0,04	0,07	0,20
$Fe_{Mg(2)}$	0,04	0,07	0,19
$Fe_{Si(1)}$	0,49	0,49	0,82
$Fe_{Si(2)}$	0,74	0,65	1,20
$Al_{Mg(1)}$	-0,61	-0,39	-1,00
$Al_{Mg(2)}$	-0,61	-0,40	-1,07
$Al_{Si(1)}$	0,77	0,77	1,24
$Al_{Si(2)}$	1,33	0,94	1,73

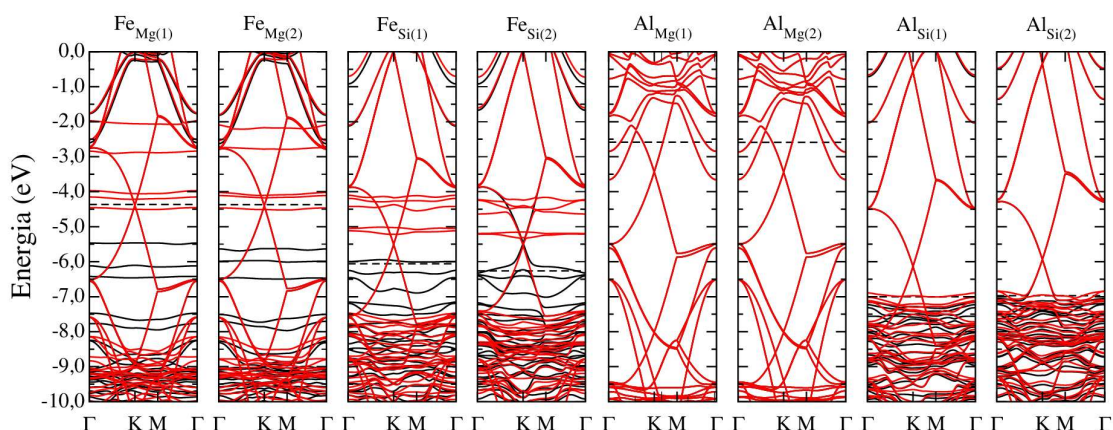


Figura 2.20 Estrutura de bandas, por spin, para a supercélula 1:2 do sistema talco/grafeno com defeitos. Estrutura de bandas para as substituições Y_X ($X = \text{Mg}, \text{Si}; Y = \text{Fe}, \text{Al}$). Spin majoritário em preto e minoritário em vermelho. A linha tracejada representa o valor da energia de Fermi.

K próximo da energia de Fermi, indicando que a estrutura eletrônica do grafeno está sendo preservada, a não ser pela dopagem para Fe_{Si} . No caso do Al, temos apenas a contribuição dos estados 2p do carbono na região do gap do talco. Mesmo com a forte dopagem (tipo n para Al_{Mg} e p para Al_{Si}), o cone de Dirac é preservado na estrutura eletrônica do grafeno.

Para entender o mecanismo de transferência de carga, podemos considerar dois subsistemas, talco+impureza (figura (2.15)) e talco+grafeno (figura (2.19)), cada subsistema possuindo seu respectivo potencial químico μ_i e μ_D . μ_D é o potencial químico do ponto de Dirac da heteroestrutura na ausência do defeito e μ_i é o potencial químico da impureza na monocamada de

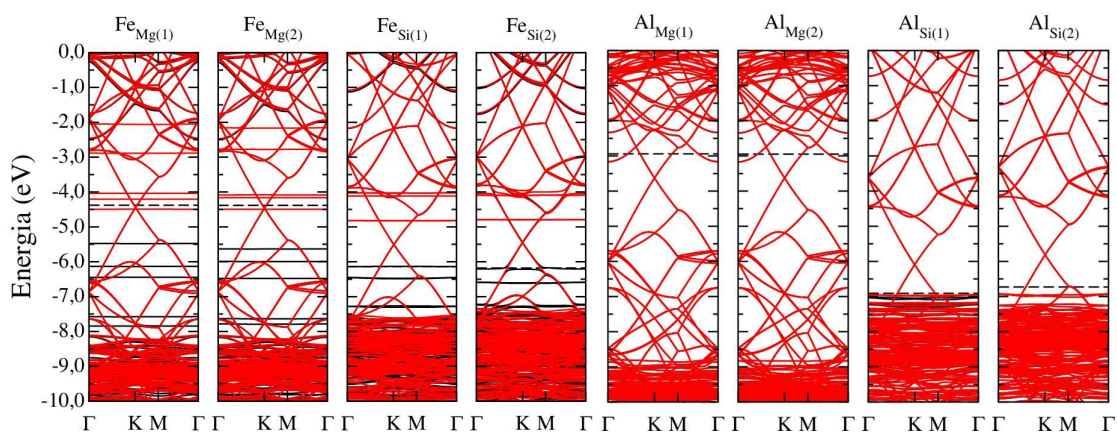


Figura 2.21 Estrutura de bandas, por spin, para a supercélula 2:4 do sistema talco/grafeno com defeitos. Estrutura de bandas para as substituições Y_X ($X = \text{Mg}, \text{Si}; Y = \text{Fe}, \text{Al}$). Spin majoritário em preto e minoritário em vermelho. A linha tracejada representa o valor da energia de Fermi.

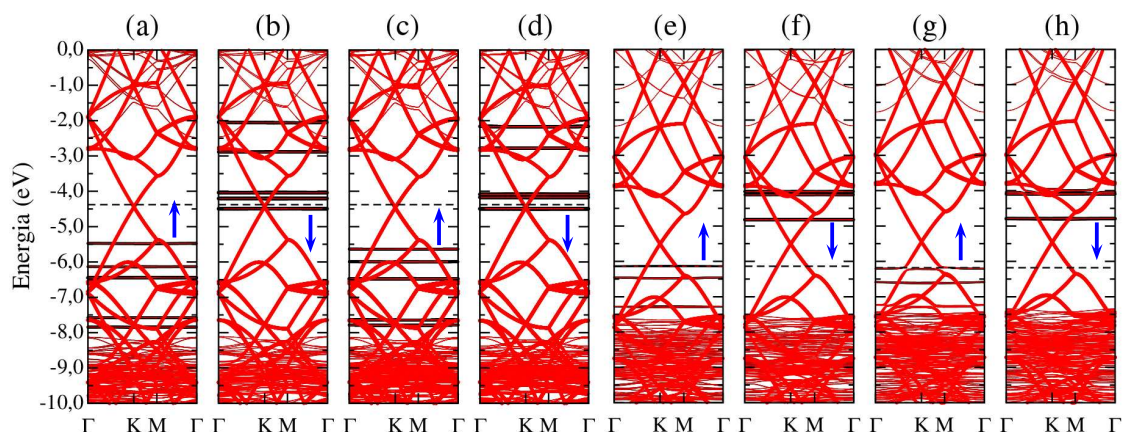


Figura 2.22 Projeção para os estados 3d do Fe, em preto, e 2p do C, em vermelho. (a) e (b) $Fe_{Mg(1)}$, (c) e (d) $Fe_{Mg(2)}$, (e) e (f) $Fe_{Si(1)}$, (g) e (h) $Fe_{Si(2)}$. Setas em azul indicam a componente de spin.

talco. Com a “junção” destes subsistemas, a diferença entre μ_i e μ_D determinará a magnitude e direção da transferência de carga, ou seja, se o grafeno terá excesso ou déficit de carga. Na figura (2.24) temos o gráfico da carga por unidade de área ($(\Delta q/e)/A$) (tabela (2.9)), para o grafeno para a supercélula 2:4, em função de $(\mu_i - \mu_D)$. Nesta podemos ver como que os dopantes mais efetivos, que produzem a maior transferência de carga, são o Al_{Si} e Fe_{Si} como aceitadores ($\mu_i < \mu_D$), e Al_{Mg} como doador ($\mu_i > \mu_D$). Estas transferências de carga ocorrem devido aos grandes valores da diferença $|\mu_i - \mu_D|$. Na figura (2.19e) podemos ver que o valor de μ_D está no meio da região do gap da monocamada de talco, enquanto que o valor de μ_i está na banda de condução para Al_{Mg} e na banda de valência para Al_{Si} da monocamada de talco, figura (2.15). Por outro lado, a impureza Fe_{Mg} é um dopante menos efetivo devido ao pequeno valor da diferença $(\mu_i - \mu_D)$, quase degenerado e, praticamente, não produz uma transferência de carga.

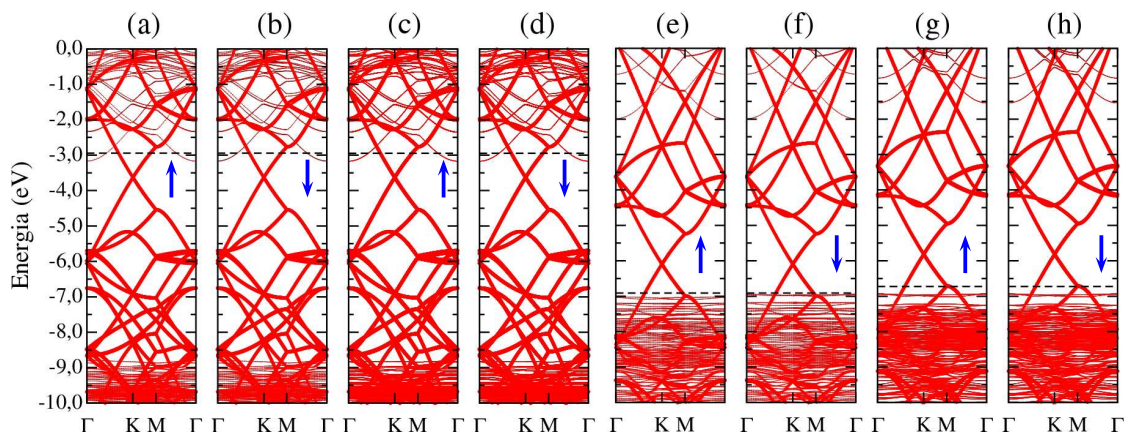


Figura 2.23 Projeção para os estados 3p do Al, em preto, e 2p do C, em vermelho. (a) e (b) $Al_{Mg(1)}$, (c) e (d) $Al_{Mg(2)}$, (e) e (f) $Al_{Si(1)}$, (g) e (h) $Al_{Si(2)}$. Setas em azul indicam a componente de spin.

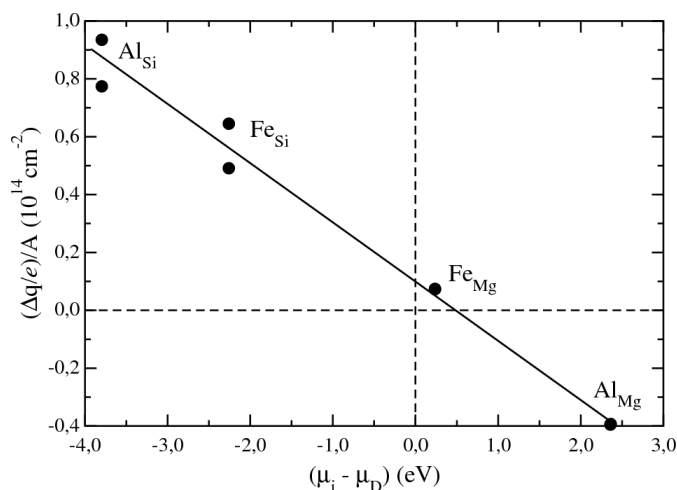


Figura 2.24 Carga no grafeno ($10^{14}cm^{-2}$) em função de $(\mu_i - \mu_D)$, onde μ_D é o potencial químico do elétron no ponto de Dirac da heteroestrutura na ausência do defeito e μ_i é o potencial químico do elétron para a impureza isolada na monocamada de talco. A linha é apenas um guia do comportamento linear.

2.6 Conclusões

Neste capítulo realizamos cálculos por primeiros princípios para estudar as propriedades estruturais e mecânicas e eletrônicas do talco, bem como heteroestruturas formadas deste com o grafeno.

Para as propriedades mecânicas verificamos que o talco apresenta uma baixa energia de coesão (ou esfoliação), e um baixo valor para a barreira de energia necessária para iniciar um deslizamento entre camadas, o que faz dele um material possível de ser esfoliado mecanica-

mente. Verificamos também o comportamento de uma monocamada sob tensão uniaxial e nossos resultados mostram que o talco apresenta uma resposta não-linear a tensão aplicada. Comparado com o grafeno, o talco apresenta uma deformação maior para uma mesma tensão aplicada, e que a tensão máxima suportada por uma monocamada de talco é cerca de 28% menor que a do grafeno na direção zigzag e 8% na direção armchair. Com relação a deformações cilíndricas, o talco apresenta um valor para rigidez à flexão que é cerca de 30 vezes maior que o do grafeno. Portanto, as monocamadas de talco são bastante rígidas, mas não frágeis, uma vez que nenhum sinal de ruptura foi observado nos nanotubos na faixa de diâmetros utilizados nos cálculos. Uma característica interessante das monocamadas de talco, esfoliada mecanicamente, é a presença de dobras destas sobre ela mesma sem qualquer sinal de fratura aparente. Um modelo foi elaborado para obter o perfil de altura destas dobras, como uma função das várias propriedades mecânicas aqui estudadas. Os perfis de altura, obtidos através da parametrização feita com o programa VASP, apresentaram uma boa concordância com valores medidos experimentalmente.

Estudamos também a estrutura eletrônica do talco e o efeito de impurezas. A estrutura eletrônica do talco, assim como sua monocamada, mostrou que ele é um isolante, com o gap calculado de aproximadamente 5,3 eV. Realizamos cálculos para dopagens por Fe ou Al, substituindo Mg ou Si. Os cálculos de energia de formação mostram que o Fe pode ser estável tanto no sítio do Mg como no do Si, dependendo do ambiente químico considerado, para cálculos realizados com o programa SIESTA. No caso do Al, este tem sempre como sítio mais favorável o sítio do Si. Para cálculos feitos com o programa VASP, o sítio mais favorável foi sempre o do Si, independente do ambiente químico, para os dois dopantes considerados (Fe e Al). A estrutura eletrônica destes sistemas mostra que o Fe introduz estados na região do gap do talco, e estes são os estados 3d do Fe. Para o Al o sistema fica dopado tipo n , para uma dopagem no sítio do Mg, e tipo p , para o sítio do Si.

Por último, fizemos cálculos para uma heteroestrutura formada com talco e grafeno, sistema talco/grafeno. Neste caso, verificamos que existe uma incompatibilidade entre os vetores de rede do talco e do grafeno, e que após a realização dos cálculos o talco fica comprimido, enquanto o grafeno fica esticado. A estrutura eletrônica deste sistema mostrou que o talco não altera as propriedades do grafeno próximo ao nível de Fermi. Isto indica que o talco poderia ser um bom substrato para o grafeno. Os efeitos de impurezas, presentes no talco, na estrutura eletrônica do grafeno também foram estudados. Impurezas de Al e Fe no sítio do silício aparecem como dopantes tipo p mais efetivos, enquanto que impurezas de Al no sítio do magnésio são dopantes tipo n . Por outro lado, impurezas de Fe são dopantes menos efetivos quando substituindo o Mg. Portanto, o grafeno seria naturalmente dopado se o talco, com estes tipos de impurezas, fosse utilizado como substrato.

Efeitos de stress uniaxial em $\text{MoS}_{2-x}\text{Se}_x$

3.1 Introdução

A obtenção do grafeno, experimentalmente, [60] proporcionou novas possibilidades de pesquisa em materiais bi-dimensionais (2D). Desde então, novos materiais 2D surgem a cada dia com propriedades promissoras, dentre eles podemos citar os formados por metais de transição e calcogênios (*Transition Metal Dichalcogenide* (TMD)). Estes materiais são compostos da forma MX_2 , onde M é um metal de transição (por exemplo Mn, Mo e W), e X é um calcogênio, grupo 6A da tabela periódica, (S, Se e Te). As monocamadas destes materiais podem ser vistas como uma rede 2D hexagonal dos átomos M entre duas redes hexagonais dos átomos X, figura (3.1). Neste material, não temos as hibridizações sp^2 como acontece com os átomos de carbono (C) no grafeno. Cada átomo M faz seis ligações com os átomos X, enquanto cada átomo X faz três ligações com os átomos M.

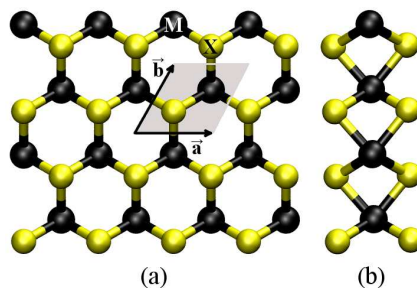


Figura 3.1 Estrutura atômica das monocamadas de MX_2 . Vista (a) superior e (b) lateral. Destacamos a célula unitária e os vetores da rede de Bravais \vec{a} e \vec{b} ($|\vec{a}| = |\vec{b}|$). Em preto temos o metal de transição M, e em amarelo temos o calcogênio X.

Da mesma forma que o grafeno, estes materiais podem ser produzidos por esfoliação mecânica [61, 62], química [63, 64], e por deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition* (CVD)) [65, 66]. O dissulfeto de molibdênio, MoS_2 , é o mais estudado dos TMDs. O MoS_2 tem sua estrutura formada por camadas, que são ligadas por forças de van der Waals para formar o cristal (*bulk*). Suas camadas tem a estrutura mostrada na figura (3.1). A estrutura eletrônica do MoS_2 tem uma forte dependência com o número de camadas. O *bulk* tem um gap indireto ($\Gamma - K$) de aproximadamente 1,29 eV, enquanto sua monocamada tem um gap direto (ponto K) de aproximadamente 1,90 eV [61]. Um outro TMD estudado é o MoSe_2 , que também

apresenta um gap indireto para o *bulk* de 1,41 eV ($\Gamma - K$), e um gap direto de 1,58 eV (ponto K) para a monocamada [67].

Estudos recentes mostram que a estrutura eletrônica do MoS_2 pode ser modificada por dopagem química, substituindo átomos de S por outro calcogênio como o Se [68, 69], variando sua concentração para formar ligas de $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$, ($0 < x < 1$). Resultados experimentais indicam que o gap varia de 1,85 eV (MoS_2) a 1,54 eV (MoSe_2), e que a distribuição de Se substituindo S é aleatória [69].

Outros estudos também mostram que é possível alterar a estrutura eletrônica do MoS_2 e MoSe_2 por meio da aplicação de strain [70–78]. Tais alterações vão desde uma mudança de gap direto para indireto, até uma transição semiconductor-metal. Kumar *et. al.* mostram que strain em MoX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$ e Te), além de modular a estrutura eletrônica, também produzem alterações nas propriedades dielétricas. Garza *et. al.* [79] mostraram que é possível aplicar uniaxial strain de valores superiores a 10% de modo reversível e não destrutivo em grafeno. Segundo os autores deste trabalho, o método utilizado por eles também poderia ser aplicado em outros materiais 2D, como nitreto de boro e MoS_2 . Neste capítulo, estudamos os efeitos da aplicação de valores elevados de stress uniaxial em monocamadas de MoS_2 , MoSe_2 , e ligas MoSSe (distribuição aleatória de átomos de S e Se), e também estudamos os efeitos da temperatura nestes materiais sob stress.

3.2 Metodologia aplicada

A metodologia empregada para obter os resultados está baseada no formalismo de primeiros princípios implementado no programa SIESTA [17]. Foi utilizado um conjunto de funções de base double- ζ complementada com orbitais de polarização (DZP), dentro da aproximação generalizada em termos do gradiente (GGA) [41], e também de uma aproximação que inclui as interações de van der Waals (vdW) [9], para o funcional de troca e correlação. O grid no espaço real é equivalente a uma função de onda plana de energia de corte (MeshCutoff) de 450Ry. Todas as geometrias foram otimizadas até que as componentes da força em cada átomo fossem menores que 10 meV/Å. As curvas de tensão-deformação (stress-strain) foram calculadas utilizando dois métodos. No primeiro (método 1) método fixamos o stress como vínculo. Neste, otimizamos as coordenadas atômicas e os vetores da rede utilizando um tensor alvo $\overleftrightarrow{\sigma}_a$ como vínculo. A otimização de geometria é realizada considerando as coordenadas atômicas e as componentes dos vetores da rede como um conjunto de coordenadas generalizadas. As forças generalizadas associadas aos vetores de rede são as componentes do tensor de stress σ_{ij} , e o vínculo é imposto utilizando a diferença $\overleftrightarrow{\sigma} - \overleftrightarrow{\sigma}_a$ no processo de otimização das coordenadas (no lugar de $\overleftrightarrow{\sigma}$). No segundo (método 2) método fixamos o strain. Neste, para cada estado

de deformação, a célula é determinada de acordo com os vetores da rede deformada na direção de interesse, otimizando-se os vetores ao longo das direções ortogonais. Também realizamos simulações de dinâmica molecular *ab-initio* à temperatura (empregando o termostato de Nosè) e stress constantes (empregando o método de Parrinello-Rahman), com um passo de tempo de 0,5 fs.

3.3 Stress uniaxial em MoX_2 (X = S, Se)

Antes de iniciarmos o estudo da aplicação de strain uniaxial em MoX_2 (X = S, Se), realizamos cálculos para o *bulk* e monocamada destes materiais. Para o *bulk* do MoS_2 e MoSe_2 encontramos os parâmetros $a^{\text{MoS}_2} = 3,22$ e $a^{\text{MoSe}_2} = 3,35$ Å e $c^{\text{MoS}_2} = 12,70$ e $c^{\text{MoSe}_2} = 13,21$ Å. Para as monocamadas encontramos $a^{\text{MoS}_2} = 3,20$ e $a^{\text{MoSe}_2} = 3,35$ Å, onde utilizamos o parâmetro $c = 15,00$ Å a fim de manter a monocamada isolada. Na figura (3.2) mostramos a estrutura de bandas do MoS_2 e MoSe_2 tanto para o *bulk* como para monocamada (ML). Nesta figura podemos ver a transição do gap indireto no *bulk* para direto na monocamada. O gap DFT-GGA obtido foi de 0,97 eV ($\Gamma - K$) para o *bulk* e 1,69 eV para a monocamada (ponto K) para o MoS_2 . Para o MoSe_2 o gap DFT-GGA foi de 0,96 eV ($\Gamma - K$) para o *bulk* e 1,44 eV (ponto K) para a monocamada.

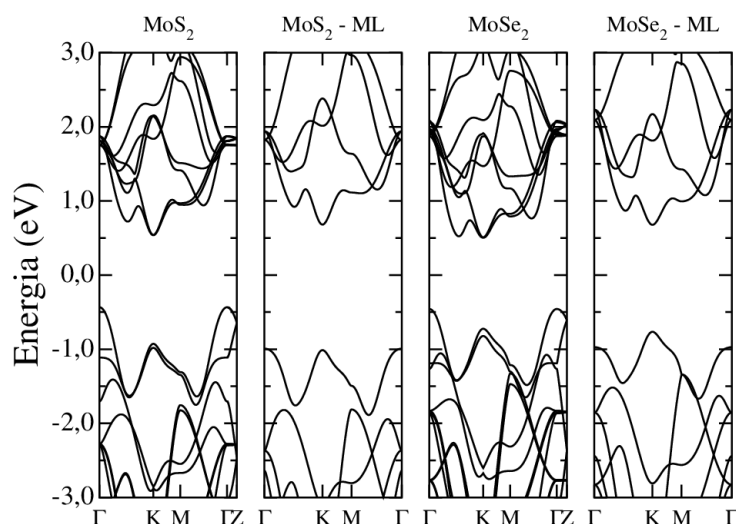


Figura 3.2 Estrutura de bandas para o MoS_2 e MoSe_2 *bulk* e monocamada (ML).

Para o estudo da aplicação de strain uniaxial, as monocamadas de MoX_2 (X = S, Se) e as ligas de MoSSe foram modeladas em uma supercélula 4x4. Na figura (3.3a), mostramos a geometria da monocamada de MoX_2 , e nas figuras (3.3b-e) mostramos as estruturas das ligas de MoSSe . Na figura (3.3b) mostramos a liga MoSSe-zz , onde os átomos de Se estão dispostos aos pares ao longo da direção zigzag, ou seja, cada átomo de Se (S) fica exatamente sobre outro

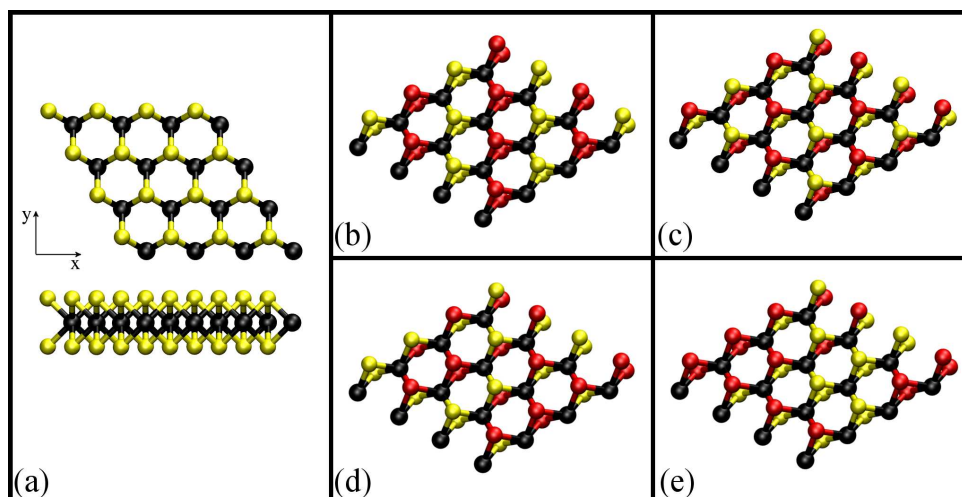


Figura 3.3 Geometria das monocamadas de MoX_{2x} ($X = \text{S}, \text{Se}$). (a) Vista superior e lateral. Em preto temos os átomos de Mo, e em amarelo temos os átomos de S ou Se. Estrutura das ligas MoSSe: ordenada zigzag (b) MoSSe-zz (c) e (d) MoSSe-zz*, desordenada com distribuição aleatória para os átomos S e Se, MoSSe-d, e (e) uma outra estrutura com distribuição aleatória. Em preto, temos os átomos de Mo, em amarelo S, e em vermelho Se.

átomo de Se (S). Na figura (3.3c) mostramos a liga MoSSe-zz*, que é semelhante a configuração da figura (3.3b), mas com cada átomo de Se (S) sobre um átomo de S (Se). Na figura (3.3d) mostramos a liga MoSSe-d, com uma distribuição aleatória para os átomos de S e Se, e na figura (3.3e) mostramos um outro exemplo de uma liga com distribuição aleatória.

Na figura (3.4) mostramos as curvas stress-strain para os dois métodos, descritos na seção 3.2, para o MoS_2 . Os resultados para o método 2, descrito no item anterior, mostram um bom acordo com outros resultados da literatura [80]. Para um stress correspondente a um strain de aproximadamente 3-4% (regime elástico-linear), verificamos que o MoS_2 responde igualmente ao stress aplicado nas duas direções, ou seja, o MoS_2 seria aproximadamente um material 2D isotrópico para esta faixa de strain, com módulo de Young $E_{2D}^{\text{MoS}_2} = 116,19 \text{ N/m}$ (183,00 GPa). À medida que aumentamos o stress, observamos o comportamento não linear da curva stress-strain, e surge a diferença entre as duas direções. Os valores máximos para a tensão de ruptura do MoS_2 são de aproximadamente 10,0 N/m (strain de 0,17) para a direção zigzag, e 15,0 N/m (strain de 0,28) para a direção armchair mostram um bom acordo com os resultados experimentais [80].

Os outros TMDs estudados também apresentam o comportamento descrito acima. Tanto o MoSe_2 com as ligas MoSSe respondem igualmente ao stress aplicado nas duas direções, para a faixa de strain de 3-4%. As curvas stress-strain destes materiais apresentam comportamento distintos à medida que o stress aumenta, ou seja, os materiais respondem de forma diferente ao strain aplicado em cada direção. Os curvas stress-strain (apenas para o método 1) para o MoSe_2 e as ligas MoSSe estão mostradas na figura (3.5), juntamente com a curva para o MoS_2 para

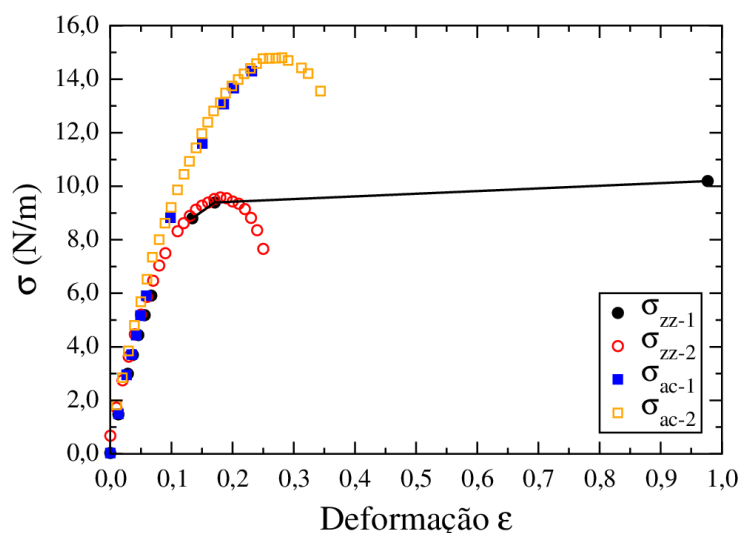


Figura 3.4 Curvas de stress-strain obtidas pelos métodos 1 e 2 (vide seção 3.2) nas direções zigzag e armchair do MoS_2 .

comparação. Os valores calculados para a tensão de ruptura, e para a strain máxima suportado por cada sistema, são mostrados na tabela (3.1), bem como os valores do módulo de Young E_{2D} para a faixa de strain de 3-4%. Os resultados indicam que todos os sistemas aqui estudados se deformam mais na direção armchair, apresentando um valor maior para o stress de ruptura, do que na direção zigzag.

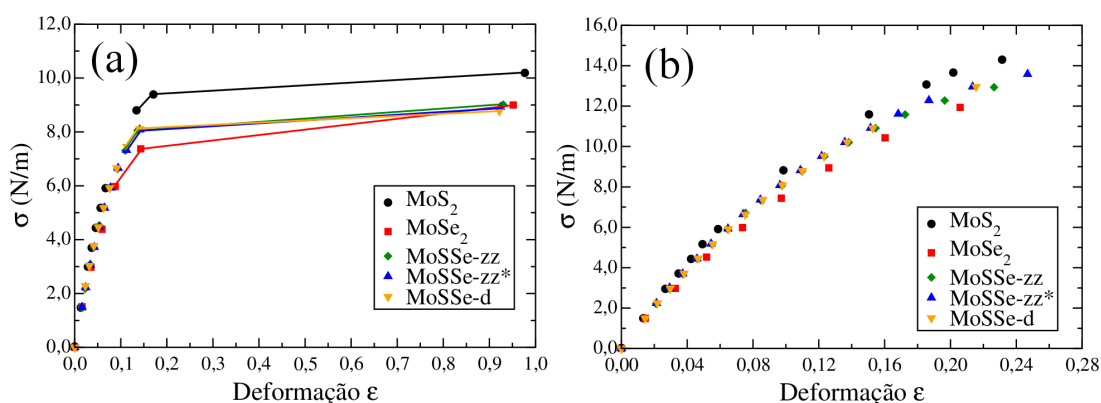


Figura 3.5 Curvas de stress-strain as direções (a) zigzag e (b) armchair para o MoS_2 , MoSe_2 , e nas ligas MoSSe-zz , MoSSe-zz^* e MoSSe-d .

Para o método 1 os resultados mostram um bom acordo com o método 2, para o MoS_2 , com exceção de um efeito anômalo que aparece para o stress aplicado na direção zigzag próximo ao stress de ruptura. Neste caso, verificamos que ocorre uma reorientação da direção zigzag para armchair. Este efeito também ocorre nos outros materiais estudados, como observado nas curvas stress-strain na direção zigzag para MoSe_2 e ligas MoSSe-zz , MoSSe-zz^* e MoSSe-d , figura (3.5a).

Tabela 3.1 Valores para a tensão de ruptura. Os valores de σ_{2D} e E_{2D} estão em N/m.

		σ_{2D}	ε	E_{2D}
MoS ₂	zz	9,56	0,175	116,19
	ac	14,74	0,269	
MoSe ₂	zz	7,61	0,170	100,43
	ac	12,95	0,287	
MoSSe-zz	zz	8,62	0,178	107,56
	ac	13,11	0,259	
MoSSe-zz*	zz	8,56	0,179	105,12
	ac	13,30	0,256	
MoSSe-d	zz	8,53	0,176	107,81
	ac	13,42	0,268	

Este efeito anômalo, a dizer, a reorientação da direção zigzag para armchair, está mostrado na figura (3.6), onde aplicamos stress na estrutura não deformada (figura (3.6a)), e obtemos como resultado final a estrutura deformada com a mudança da direção zigzag para armchair (figura (3.6b)). Esta reorientação ocorre entre os valores σ_1 e σ_2 da tensão aplicada que estão mostrados na tabela (3.2).

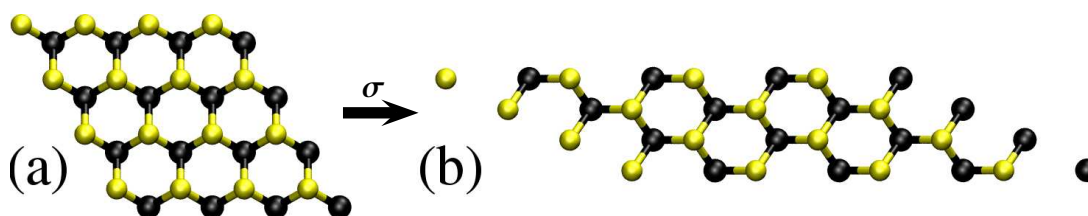


Figura 3.6 Reorientação da direção zigzag para armchair para o stress aplicado nos materiais MoS₂, MoSe₂, e nas ligas MoSSe-zz, MoSSe-zz* e MoSSe-d. (a) Estrutura não deformada, (b) estrutura final da monocamada deformada com a direção zigzag reorientada para armchair.

Para entender melhor o que acontece na estrutura, analisamos a evolução da estrutura durante o processo de otimização. Na figura (3.7) apresentamos algumas imagens da estrutura durante a otimização das coordenadas. O sistema começa com a aplicação do stress na estrutura não deformada (figura (3.7a)), em seguida o sistema alcança a deformação máxima (figura (3.7b)), antes da ruptura. Na sequência a estrutura passa por um “estado intermediário” (figura (3.7c)), uma espécie de rede quadrada que não apresenta mais a distinção entre as direções zigzag e armchair. Na figura (3.7d) mostramos o sistema logo após o “estado intermediário”, mostrando que agora a direção do stress aplicado é armchair, e não mais zigzag. Por fim temos a estrutura após a reorientação (figura (3.7e)), com o stress sendo aplicado na direção armchair.

Tabela 3.2 Valores de tensão entre os quais ocorrem a reorientação dos sistemas estudados. Os valores de σ estão em N/m.

Estrutura	σ_1	ε_1	σ_2	ε_2
MoS ₂	9,01	0,144	10,29	0,947
MoSe ₂	7,37	0,143	9,00	0,952
MoSSe-zz	8,06	0,136	9,01	0,930
MoSSe-zz*	8,08	0,141	8,92	0,924
MoSSe-d	8,11	0,142	8,78	0,922

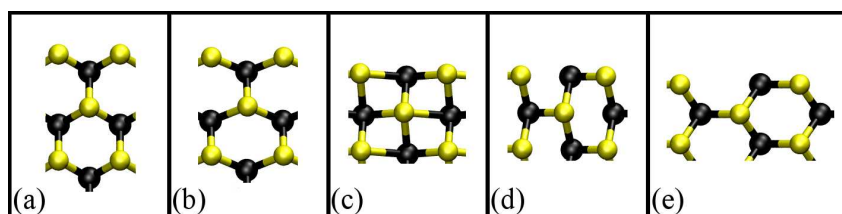


Figura 3.7 Deformação uniaxial na direção zigzag para o MoS₂. (a) Sem deformação, (b) máxima deformação suportada, (c) estado de deformação intermediário entre as direções zigzag e armchair, (d) início da deformação na direção armchair, (e) resultado final com a direção zigzag reorientada para a armchair.

Para verificarmos se este comportamento ocorre em situações de temperatura diferente de zero, realizamos simulações de dinâmica molecular *ab-initio*. Para estes cálculos, a monocamada de MoS₂ foi modelada por uma supercélula 8x8. A dinâmica foi realizada a temperatura e stress (tensão σ) constantes, empregando o termostato de Nosè e o método de Parrinello-Rahman (Apêndice A). Na figura (3.8) mostramos imagens da dinâmica molecular *ab-initio* para o MoS₂ em alguns instantes de tempo, mostrando o processo de reorientação da estrutura. O processo de reorientação ocorre em três passos. Primeiramente vemos a formação do “estado intermediário” ($t = 0,23$ ps), semelhante a uma rede quadrada, semelhante à observada na otimização da geometria, em algumas regiões da estrutura. Em seguida vemos a formação de uma faixa de “estados intermediários”, como uma linha de defeitos estendidos ($t = 0,29$ ps). Por último vemos novamente a formação, em algumas regiões, da rede quadrada ($t = 0,83$ ps). A partir de $t = 0,95$ ps o sistema continua com a deformação, porém na direção armchair. O “estado intermediário”, observado durante a dinâmica molecular *ab-initio* e a otimização da estrutura, se assemelha às linhas de defeitos observados, experimentalmente, por Wang *et. al.* [81] e Zhou *et. al.* [82]. Este comportamento foi observado para uma determinada faixa de temperatura (T) e stress (σ), e depende da combinação deles. Se aumentamos T, a reorientação

é observada para valores de σ menores. Por outro lado, se aumentamos σ , precisamos de uma temperatura mais baixa para observar o efeito.

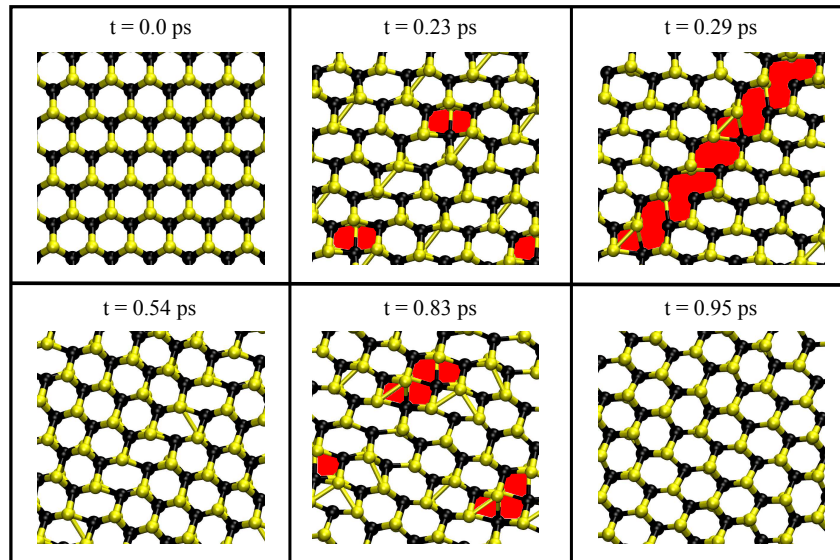


Figura 3.8 Dinâmica molecular à temperatura e stress constantes. Em destaque, cor vermelha, temos o “estado intermediário” da estrutura, rede quadrada.

3.4 Conclusões

Neste capítulo apresentamos os resultados da aplicação de stress uniaxial em monocamadas de MoS₂, MoSe₂, e ligas MoSSe. Os resultados mostram que as curvas stress-strain para o MoS₂ estão em bom acordo com resultados da literatura. Para pequenas deformações (strain de 3-4%) temos, aproximadamente, um material 2D isotrópico e o valor máximo do stress suportado pelo MoS₂ foi de 10,0 N/m para a direção zigzag e de 15,0 N/m para a direção armchair. Também observamos um comportamento anômalo resultante de aplicação de stress na direção zigzag, próximo ao valor do stress de ruptura. Este comportamento não é exclusivo do MoS₂ e aparece também no MoSe₂ e nas ligas MoSSe. Tal comportamento caracteriza-se pela reorientação da direção zigzag para armchair. No caso do MoS₂, realizamos cálculos de dinâmica molecular *ab-initio* para uma situação de temperatura e stress constantes. Nossos resultados mostram que, de fato, ocorrem fenômenos desta natureza em determinadas faixas de T e σ .

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerações Finais

Nesta tese, estudamos as propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas do talco, bem com o efeito de stress uniaxial em MoS_2 , MoSe_2 e ligas de MoSSe . O estudo das propriedades estruturais e mecânicas do talco foram feitos em colaboração com os Professores Bernardo Neves (UFMG) e Ana Paula Barboza (UFOP), experimentais.

Estudamos as propriedades estruturais do talco, através de implementações da teoria do funcional da densidade, e verificamos a importância de se utilizar funcionais de troca e correlação que incluam interações de van de Waals. Determinamos a energia de coesão, e verificamos que esta apresenta valores baixos, o que torna o material possível de ser esfoliado mecanicamente, assim como grafite, hBN e outros. Cálculos para a barreira de deslizamento mostram, mais uma vez, que as camadas interagem fracamente. Também verificamos que este material apresenta uma resposta não-linear à aplicação de stress uniaxial e, quando comparado com o grafeno, apresenta uma tensão de ruptura cerca de 28% menor na direção zigzag e 8% direção armchair. Para deformações cilíndricas, este se mostrou bastante rígido, cerca de 30 vezes mais rígido do que o grafeno. Estas propriedades mostram que as monocamadas de talco são bastantes rígidas, mas não frágeis. Isto é observado experimentalmente na formação de dobras sem qualquer sinal de fratura aparente. As propriedades eletrônicas mostram que o talco é um isolante, e que a presença de impurezas podem reduzir seu gap ou mesmo dopá-lo tipo p ou n . A formação de heteroestruturas talco/grafeno também foi estudada. Os resultados mostraram que o talco sem impurezas não produz qualquer alteração nas propriedades do grafeno. Porém, a presença de impurezas na monocamada de talco pode produzir forte dopagem no grafeno, tanto do tipo p como do tipo n .

No trabalho sobre stress uniaxial em calcogenetos de molibdênio, estudamos o comportamento de monocamadas de MoS_2 , MoSe_2 e ligas MoSSe sob stress uniaxial de valores elevados, próximos ao limite de ruptura. Os resultados mostram que todos os sistemas estudados apresentam uma resposta linear e iguais nas direções zigzag e armchair para a faixa de strain de 3 a 4%. Para valores maiores de strain, estes materiais apresentam diferentes respostas entre as duas direções e se deformam mais na direção armchair, apresentando maiores valores para a tensão de ruptura. Todos os sistemas apresentaram também um efeito anômalo quando aplicamos stress

na direção zigzag próximo ao limite de ruptura. Este efeito é caracterizado pela reorientação da direção zigzag para armchair. Este comportamento também foi observado em cálculos de dinâmica molecular *ab-initio* a temperatura e tensão fixas, e foi observado para uma determinada faixa de valores de temperatura e tensão.

O estudo das propriedades do talco abriu novas possibilidades de estudo, principalmente em colaboração teórico-experimental. Uma delas foi a formação de heteroestruturas com o grafeno. Este trabalho permitiu a colaboração com o grupo do Professor Leonardo Cristiano Campos (UFMG), que produzem dispositivos com grafeno depositado sobre talco. Os resultados obtidos pelo grupo experimental indicam que o grafeno fica fortemente dopado tipo p nestes dispositivos. Este resultado está compatível com a dopagem que observamos nas heteroestruturas talco/grafeno onde o talco se encontra dopado por alumínio no sítio do silício, Al_{Si} .

Um outro estudo em andamento é a interação de amônia com o grafeno depositado sobre talco. Este trabalho está sendo feito em colaboração com o grupo do Professor Rodrigo Gribel Lacerda (UFMG), onde são feitos dispositivos que podem ser utilizados como sensores para detectar a presença de amônia no ambiente. Nossos resultados iniciais indicam que a presença do talco reduz a energia de ligação, entre a amônia e o sistema, em aproximadamente 40 meV.

Um terceiro trabalho, que se encontra em fase inicial, é o estudo de propriedades vibracionais de monocamadas de talco. Este estudo é feito em colaboração com a pós-doutoranda Ingrid Barcelos (UFMG), os estudantes de doutorado Alisson Cadore e Edrian Mania (UFMG) e os Pesquisadores Francisco Maia e Raul Freitas (LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron).

Referências Bibliográficas

- [1] Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications, Inc., 1996.
- [2] Richard M. Martin. *Electronic Structure*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [4] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [5] José David M. Vianna, Adalberto Fazzio, and Sylvio Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [6] Jorger Kohanoff. *ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATIONS FOR SOLIDS AND MOLECULES: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [7] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. Van der Waals Density Functional for General Geometries. *Physical Review Letters*, 92(24):246401, 2004.
- [8] Kyuho Lee, Éamonn D. Murray, Lingzhu Kong, Bengt I. Lundqvist, and David C. Langreth. Higher-accuracy van der waals density functional. *Phys. Rev. B*, 82:081101, 2010.
- [9] Jiří Klimeš, David R Bowler, and Angelos Michaelides. Chemical accuracy for the van der waals density functional. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(2):022201, 2010.
- [10] O. A. Vydrov and T. V. Voorhis. Nonlocal van der waals density functional: The simpler the better. *The Journal of Chemical Physics*, 133:244103, 2010.
- [11] T. Thonhauser, Valentino R. Cooper, Shen Li, Aaron Puzder, Per Hyldgaard, and David C. Langreth. Van der waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der waals bond. *Phys. Rev. B*, 76:125112, 2007.
- [12] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20):1494–1497, 1979.

- [13] N. Troullier and José Luriaas Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43(3):1993–2006, 1991.
- [14] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48(20):1425–1428, 1982.
- [15] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11):7892–7895, 1990.
- [16] James R Chelikowsky. The pseudopotential-density functional method applied to nanostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(8):R33–R50, 2000.
- [17] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [18] S.F.Boys and F. Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19(4):553–566, 1970.
- [19] Ivan Falcão Pontes and Salvador Luiz Matos Almeida. *Comunicação Técnica elaborada para edição do livro Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações, Pag. 607 a 628*. CETEM: Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciências e Tecnologia, Rio de Janeiro, 2005.
- [20] Emílio Marcus de Castro Lobato. Determination of surface free energies and aspect ratio of talc. Thesis, Virginia Polytechinc Institute and State University, 2004.
- [21] Linus Pauling. The structure of the micas and related minerals. *Proc. Nat. Aca. Sci. U.S.*, 16:123, 1930.
- [22] John W. Gruner. The crystal structures of talc and pyrophyllite. *Zeit. Krist.*, 88, 1934.
- [23] J. H. Rayner and G. Brown. The crystal structure of talc. *Calys and Clay Minerals*, 21:103, 1973.
- [24] M. Akizuki and J. Zussman. The unit cell of talc. *Mineralogical Magazine*, 42:107, 1978.
- [25] Toshihiro Kogure and Jun Kameda. High-resolution TEM and XRD simulation os stacking of talc disorder in 2:1 phyllosilicates. *Z. Kristallogr*, 223:69, 2008.
- [26] Eric Ferrage, Grégory Seine, Anne-Claire Gaillot, Sabine Petit, Philippe De Parseval, Alain Boudet, Bruno Lanson, Jocelyne Ferret, and François Martin. Structure of the 001

- talc surface as seen by atomic force microscopy: comparison with x-ray and electron diffraction results. *European Journal of Mineralogy*, 18(4):483–491, 2006.
- [27] B. Perdikatsis and H. Burzlaff. Strukturverfeinerung am talk $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$. *Zeitschrift für Kristallographie*, 156:177, 1981.
- [28] A. R. Pawley, Simon A. T. Redfern, and Bernard J. Wood. Thermal expansivities and compressibilities of hydrous phases in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$: talc, phase a and 10-Å phase. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 122(3):301–307, 1995.
- [29] A. R. Pawley, S. M. Clark, and N. J. Chinnery. Equation of state measurements of chlorite, pyrophyllite, and talc. *American Mineralogist*, 87(8-9):1172–1182, 2002.
- [30] G. Diego Gatta, Marco Merlini, Giovanni Valdrè, Hanns-Peter Liermann, Gwilherm Nénerth, André Rothkirch, Volker Kahlenberg, and Alessandro Pavese. On the crystal structure and compressional behavior of talc: a mineral of interest in petrology and material science. *Physics and Chemistry of Minerals*, 40(2):145–156, 2013.
- [31] Lars Stixrude. Talc under tension and compression: Spinodal instability, elasticity, and structure. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 107(B12):ECV 2–1–ECV 2–10, 2002.
- [32] David Mainprice, Yvon Le Page, John Rodgers, and Paul Jouanna. Ab initio elastic properties of talc from 0 to 12 gpa: Interpretation of seismic velocities at mantle pressures and prediction of auxetic behaviour at low pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 274(3-4):327 – 338, 2008.
- [33] William Ward and James M. Phillips. Calculated lamellar binding: I. van der waals bonding in talc and pyrophyllite. *Surface Science*, 25(2):379 – 384, 1971.
- [34] Daniel Tunega, Tomáš Bučko, and Ali Zaoui. Assessment of ten DFT methods in predicting structures of sheets silicates: Importance of dispersion corrections. *The Journal of Chemical Physics*, 137(11):114105, 2012.
- [35] Marco Bruno, Mauro Principe, and Giovanni Valdre'. Ab initio quantum-mechanical modeling of pyrophyllite $[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ and talc $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ surfaces. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33:63–71, 2006.
- [36] C. H. BRIDGEMAN and A. C. BUCKINGHAM. Ab-initio total energy study of uncharged 2:1 clays and their interaction with water. *Molecular Physics*, 89(3):879–888, 1996.

- [37] Agnieszka Mierczynska-Vasilev and David A. Beattie. The effect of impurities and cleavage characteristics on talc hydrophobicity and polymer adsorption. *International Journal of Mineral Processing*, 118(0):34 – 42, 2013.
- [38] Chengxiang Li, Rucheng Wang, Xiancai Lu, and Ming Zhang. Mineralogical characteristics of unusual black talc ores in guangfeng county, jiangxi province, china. *Applied Clay Science*, 74(0):37 – 46, 2013. Clays and clay minerals: geology, properties and uses.
- [39] G. Prasath Balamurugan and S.N. Maiti. Effects of nanotalc inclusion on mechanical, microstructural, melt shear rheological, and crystallization behavior of polyamide 6-based binary and ternary nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 50(10):1978–1993, 2010.
- [40] Ananias B Alencar, Ana Paula M Barboza, Bráulio S Archanjo, Helio Chacham, and Bernardo R A Neves. Experimental and theoretical investigations of monolayer and few-layer talc. *2D Materials*, 2(1):015004, 2015.
- [41] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.
- [42] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, 1976.
- [43] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, 1996.
- [44] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6(1):15 – 50, 1996.
- [45] Jiří Klimeš, David R. Bowler, and Angelos Michaelides. Van der waals density functionals applied to solids. *Phys. Rev. B*, 83:195131, 2011.
- [46] Eunja Kim and Changfeng Chen. Calculation of bulk modulus for highly anisotropic materials. *Physics Letters A*, 326(5-6):442 – 448, 2004.
- [47] F. D. Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9):244–247.
- [48] Ze Liu, Jefferson Zhe Liu, Yao Cheng, Zhihong Li, Li Wang, and Quanshui Zheng. Inter-layer binding energy of graphite: A mesoscopic determination from deformation. *Phys. Rev. B*, 85:205418, 2012.

- [49] Gabriella Graziano, Jiří Klimeš, Felix Fernandez-Alonso, and Angelos Michaelides. Improved description of soft layered materials with van der waals density functional theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(42):424216, 2012.
- [50] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887):385–388, 2008.
- [51] Xiaoding Wei, Benjamin Fragneaud, Chris A. Marianetti, and Jeffrey W. Kysar. Nonlinear elastic behavior of graphene: *Ab initio* calculations to continuum description. *Phys. Rev. B*, 80:205407, 2009.
- [52] Emiliano Cadelano, Pier Luca Palla, Stefano Giordano, and Luciano Colombo. Nonlinear elasticity of monolayer graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 102:235502, 2009.
- [53] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Theory of elasticity*. Pergamon Press Ltd, 1986.
- [54] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, and A. Rubio. Elastic properties of c and $B_xC_yN_z$ composite nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4502–4505, 1998.
- [55] D. H. Robertson, D. W. Brenner, and J. W. Mintmire. Energetics of nanoscale graphitic tubules. *Phys. Rev. B*, 45:12592–12595, 1992.
- [56] M. J. S. Matos. Trabalho acadêmico de final de curso: Um estudo sobre as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos $B_xC_yN_z$, 2007.
- [57] A. P. M. Barboza, H. Chacham, and B. R. A. Neves. Universal response of single-wall carbon nanotubes to radial compression. *Phys. Rev. Lett.*, 102:025501, 2009.
- [58] Ana Paula M Barboza and Bernardo R A Neves. Comunicação privada com os autores. *Não publicado*.
- [59] M J S Matos, M S C Mazzoni, and H Chacham. Graphene-boron nitride superlattices: the role of point defects at the BN layer. *Nanotechnology*, 25:165705, 2014.
- [60] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [61] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Atomically thin MoS_2 : A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 105:136805, 2010.

- [62] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli, and Feng Wang. Emerging photoluminescence in monolayer mos₂. *Nano Letters*, 10(4):1271–1275, 2010.
- [63] Ronan J. Smith, Paul J. King, Mustafa Lotya, Christian Wirtz, Umar Khan, Sukanta De, Arlene O’Neill, Georg S. Duesberg, Jaime C. Grunlan, Gregory Moriarty, Jun Chen, Jiazhao Wang, Andrew I. Minett, Valeria Nicolosi, and Jonathan N. Coleman. Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions. *Advanced Materials*, 23(34):3944–3948, 2011.
- [64] Jonathan N. Coleman, Mustafa Lotya, Arlene O’Neill, Shane D. Bergin, Paul J. King, Umar Khan, Karen Young, Alexandre Gaucher, Sukanta De, Ronan J. Smith, Igor V. Shvets, Sunil K. Arora, George Stanton, Hye-Young Kim, Kangho Lee, Gyu Tae Kim, Georg S. Duesberg, Toby Hallam, John J. Boland, Jing Jing Wang, John F. Donegan, Jaime C. Grunlan, Gregory Moriarty, Aleksey Shmeliov, Rebecca J. Nicholls, James M. Perkins, Eleanor M. Grievesson, Koenraad Theuwissen, David W. McComb, Peter D. Nellist, and Valeria Nicolosi. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 331(6017):568–571, 2011.
- [65] Wolfgang K. Hofmann. Thin films of molybdenum and tungsten disulphides by metal organic chemical vapour deposition. *Journal of Materials Science*, 23(11):3981–3986.
- [66] Sivacarendran Balendhran, Jian Zhen Ou, Madhu Bhaskaran, Sharath Sriram, Samuel Ippolito, Zoran Vasic, Eugene Kats, Suresh Bhargava, Serge Zhuiykov, and Kouros Kalantar-zadeh. Atomically thin layers of mos₂ via a two step thermal evaporation-exfoliation method. *Nanoscale*, 4:461–466, 2012.
- [67] Yi Zhang, Tay-Rong Chang, Bo Zhou, Yong-Tao Cui, Hao Yan, Zhongkai Liu, Felix Schmitt, James Lee, Rob Moore, Yulin Chen, Hsin Lin, Horng-Tay Jeng, Sung-Kwan Mo, Zahid Hussain, Arun Bansil, and Zhi-Xun Shen. Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial mose₂. *Nature Nanotechnology*, 9(2):111–115, 2014.
- [68] Hannu-Pekka Komsa and Arkady V. Krasheninnikov. Two-dimensional transition metal dichalcogenide alloys: Stability and electronic properties. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(23):3652–3656, 2012.
- [69] Yongji Gong, Zheng Liu, Andrew R. Lupini, Gang Shi, Junhao Lin, Sina Najmaei, Zhong Lin, Ana Laura Elías, Ayse Berkdemir, Ge You, Humberto Terrones, Mauricio Terrones, Robert Vajtai, Sokrates T. Pantelides, Stephen J. Pennycook, Jun Lou, Wu Zhou, and

- Pulickel M. Ajayan. Band gap engineering and layer-by-layer mapping of selenium-doped molybdenum disulfide. *Nano Letters*, 14(2):442–449, 2014.
- [70] Qu Yue, Jun Kang, Zhengzheng Shao, Xueao Zhang, Shengli Chang, Guang Wang, Shiqiao Qin, and Jingbo Li. Mechanical and electronic properties of monolayer MoS₂ under elastic strain. *Physics Letters A*, 376(12-13):1166 – 1170, 2012.
- [71] Priya Johari and Vivek B. Shenoy. Tuning the electronic properties of semiconducting transition metal dichalcogenides by applying mechanical strains. *ACS Nano*, 6(6):5449–5456, 2012.
- [72] Emilio Scalise, Michel Houssa, Geoffrey Pourtois, Valery Afanas'ev, and André Stesmans. Strain-induced semiconductor to metal transition in the two-dimensional honeycomb structure of MoS₂. *Nano Research*, 5(1):43–48, 2012.
- [73] Keliang He, Charles Poole, Kin Fai Mak, and Jie Shan. Experimental demonstration of continuous electronic structure tuning via strain in atomically thin MoS₂. *Nano Letters*, 13(6):2931–2936, 2013.
- [74] Ashok Kumar and P.K. Ahluwalia. Mechanical strain dependent electronic and dielectric properties of two-dimensional honeycomb structures of MoX₂ (X=S, Se, Te). *Physica B: Condensed Matter*, 419(0):66 – 75, 2013.
- [75] Hiram J. Conley, Bin Wang, Jed I. Ziegler, Richard F. Haglund, Sokrates T. Pantelides, and Kirill I. Bolotin. Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS₂. *Nano Letters*, 13(8):3626–3630, 2013.
- [76] Ashok Kumar and P K Ahluwalia. Semiconductor to metal transition in bilayer transition metals dichalcogenides MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se, Te). *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 21(6):065015, 2013.
- [77] Won Seok Yun, S. W. Han, Soon Cheol Hong, In Gee Kim, and J. D. Lee. Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2h-mX₂ semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te). *Phys. Rev. B*, 85:033305, 2012.
- [78] Yi Ding, Yanli Wang, Jun Ni, Lin Shi, Siqi Shi, and Weihua Tang. First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX₂ (M=Mo, Nb, W, Ta; X=S, Se, Te) monolayers. *Physica B: Condensed Matter*, 406(11):2254 – 2260, 2011.
- [79] H. Hugo Pérez Garza, Eric W. Kievit, Grégory F. Schneider, and Urs Staufer. Controlled, reversible, and nondestructive generation of uniaxial extreme strains (>10%) in graphene. *Nano Letters*, 14(7):4107–4113, 2014. PMID: 24872014.

- [80] Ryan C. Cooper, Changgu Lee, Chris A. Marianetti, Xiaoding Wei, James Hone, and Jeffrey W. Kysar. Nonlinear elastic behavior of two-dimensional molybdenum disulfide. *Phys. Rev. B*, 87:035423, 2013.
- [81] Shanshan Wang, Gun-Do Lee, Sungwoo Lee, Euijoon Yoon, and Jamie H. Warner. Detailed atomic reconstruction of extended line defects in monolayer mos₂. *ACS Nano*, 10(5):5419–5430, 2016. PMID: 27159415.
- [82] Wu Zhou, Xiaolong Zou, Sina Najmaei, Zheng Liu, Yumeng Shi, Jing Kong, Jun Lou, Pulickel M. Ajayan, Boris I. Yakobson, and Juan-Carlos Idrobo. Intrinsic structural defects in monolayer molybdenum disulfide. *Nano Letters*, 13(6):2615–2622, 2013. PMID: 23659662.
- [83] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1):511–519, 1984.
- [84] Hans C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4):2384–2393, 1980.
- [85] M. Parrinello and A. Rahman. Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, 45:1196–1199, 1980.
- [86] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics*, 52(12):7182–7190, 1981.
- [87] Francesco D. Di Tolla and Marco Ronchetti. Applicability of nosé isothermal reversible dynamics. *Phys. Rev. E*, 48:1726–1737, 1993.
- [88] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on lcao molecular wave functions. i. *J. Chem. Phys.*, 23:1833, 1955.
- [89] F.L. Hirshfeld. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica chimica acta*, 44(2):129–138, 1977.
- [90] Célia Fonseca Guerra, Jan-Willem Handgraaf, Evert Jan Baerends, and F. Matthias Bickelhaupt. Voronoi deformation density (vdd) charges: Assessment of the mulliken, bader, hirshfeld, weinhold, and vdd methods for charge analysis. *Journal of Computational Chemistry*, 25(2):189–210, 2004.
- [91] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, 1994.

Dinâmica Molecular *Ab-Initio* - AIMD

Uma técnica muito utilizada para obter a evolução temporal de sistemas de matéria condensada é a Dinâmica Molecular *Ab-Initio* (do inglês *Ab-Initio Molecular Dynamics - AIMD*). Essencialmente faz-se a integração numérica da equação diferencial que expressa a segunda lei de Newton. A integração das equações de Newton, considerando a energia constante, fornece o ensemble microcanônico (NVE). Contudo, a utilização de outros ensembles, NVT (canônico) e/ou NPT, pode ser necessária. Alguns métodos para controlar a temperatura e/ou pressão foram desenvolvidos. Entre eles podemos citar o método do termostato de Nosé [83] e do barostato de Andersen [84] (ensemble canônico ou NVT) e Parrinello-Rahman [85, 86] (ensemble NPT).

A.1 Termostato de Nosé

Nosé [83] propôs, em 1984, uma maneira de acoplar-se o sistema a um banho térmico para que a temperatura pudesse ser fixada, e o ensemble canônico descrito. Este método consiste em introduzir um grau de liberdade adicional através de uma nova variável s e seu momento conjugado p_s , que atua como um sistema externo no sistema físico de N partículas, com coordenadas q'_i , massa m_i e energia potencial $\phi(q')$.

Neste método, introduzimos variáveis virtuais, que são relacionadas às variáveis reais por

$$\mathbf{q}'_i = \mathbf{q}_i \quad (\text{A.1})$$

$$\mathbf{p}'_i = \frac{\mathbf{p}_i}{s} \quad (\text{A.2})$$

$$dt' = \frac{dt}{s}. \quad (\text{A.3})$$

A velocidade real também é escrita através do fator de escala

$$\frac{d\mathbf{q}'_i}{dt'} = s \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = s \frac{d\mathbf{q}_i}{dt}. \quad (\text{A.4})$$

O hamiltoniano do sistema estendido de partículas e a variável s em termos das variáveis virtuais é postulado como:

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \phi(\mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s, \quad (\text{A.5})$$

onde: p_s é o momento conjugado de s ; Q é um parâmetro de dimensão de massa e se comporta como tal para a variável s ; k é a constante de Boltzmann; T é a temperatura externa e g é o número de graus de liberdade do sistema físico.

Assumindo que o formalismo hamiltoniano possa ser aplicado, as equações do movimento são:

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s^2}, \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} = -\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{q}_i}, \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q}, \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial s} = \frac{\left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i s^2} - gkT \right)}{s}. \quad (\text{A.9})$$

A função partição para N partículas idênticas é obtida por integração da função distribuição de equilíbrio $\rho(x_1, x_2, \dots)$ sobre todo o espaço de fase.

$$Z = \frac{1}{N! h^{2N}} \int dx_1 \int dx_2 \dots \rho(x_1, x_2, \dots), \quad (\text{A.10})$$

onde h é a constante de Planck e x_i é a coordenada generalizada (o fator constante de Z será omitido a partir de agora). Pode ser mostrado também que o hamiltoniano total da eq.(A.5) é conservado. Dessa forma, esse método produz um ensemble microcanônico, e a função distribuição é escrita como $\delta(H - E)$; $\delta(x)$ é a função delta de Dirac. Para simplificar a seguinte notação será usada: $d\mathbf{p} = d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \dots d\mathbf{p}_N$, $d\mathbf{q} = d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_N$, e $H_0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \phi(\mathbf{q})$. Com isso a função partição será

$$Z = \int dp_s \int ds \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} \delta \left[H_0\left(\frac{\mathbf{p}}{s}, \mathbf{q}\right) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s - E \right]. \quad (\text{A.11})$$

As coordenadas virtuais são transformadas para as variáveis reais $\mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i/s$, $\mathbf{q}'_i = \mathbf{p}_i$. O elemento de volume será $d\mathbf{p}d\mathbf{q} = s^{3N} d\mathbf{p}'d\mathbf{q}'$. Obtemos

$$Z = \int dp_s \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \int ds \left(s^{3N} \delta \left[H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s - E \right] \right). \quad (\text{A.12})$$

Devido ao argumento da função delta ter apenas um único zero na variável s , podemos usar a relação $\delta[f(s)] = \delta(s - s_0)/f'(s_0)$, onde s_0 é o zero de $f(s)$. Obtemos

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{gkT} \int dp_s \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \int ds \left(s^{3N+1} \delta \left(s - \exp \left\{ - \left(H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} - E \right) / gkT \right\} \right) \right) \\ &= \frac{1}{gkT} \exp \left\{ \left(\frac{3N+1}{g} \right) E / kT \right\} \int dp_s \exp \left\{ - \left(\frac{3N+1}{g} \right) p_s^2 / 2QkT \right\} \\ &\quad \times \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \exp \left\{ - \left(\frac{3N+1}{g} \right) H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') / kT \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Se escolhermos $g = 3N + 1$, a função partição do sistema estendido é equivalente à do sistema físico no ensemble canônico exceto por um fator constante:

$$Z = C \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \exp(-H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}')/kT). \quad (\text{A.14})$$

A.2 Ensemble a temperatura e pressão constantes (ensemble NPT)

Agora descreveremos o ensemble NPT. Este pode ser obtido a partir de uma extensão do ensemble canônico. Aqui usamos a formulação apresentada por Andersen [84], mas a extensão para uma forma generalizada de pressão constante proposta por Parrinello e Rahman também pode ser obtido [85, 86].

No ensemble NPT, as variáveis virtuais estão relacionada às variáveis reais através do fator de escala $V^{1/3}$ e escalando o tempo por s (V é o volume da célula),

$$\mathbf{q}'_i = V^{1/3} \mathbf{q}_i, \quad (\text{A.15})$$

$$\mathbf{p}'_i = \frac{\mathbf{p}_i}{V^{1/3} s}, \quad (\text{A.16})$$

$$dt' = \frac{dt}{s}. \quad (\text{A.17})$$

Os valores das componentes das coordenadas escaladas \mathbf{q}_i são limitadas ao intervalo de 0 até 1. O hamiltoniano será

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i V^{1/3} s^2} + \phi(V^{1/3} \mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s + \frac{p_v^2}{2W} + P_{ext} V, \quad (\text{A.18})$$

onde p_v é o momento conjugado de V , W é a massa para o movimento de V , e P_{ext} é a pressão externa.

Supondo novamente que o formalismo hamiltoniano possa ser aplicado, as equações do movimento são:

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i V^{2/3} s^2}, \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} = -\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{q}_i} = -\frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{q}'_i} V^{1/3}, \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q}, \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial s} = \frac{\left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i V^{2/3} s^2} - gkT \right)}{s}, \quad (\text{A.22})$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_v} = \frac{p_v}{W}, \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{dp_v}{dt} = \frac{\left(\sum_i \left(\frac{p_i^2}{m_i V^{2/3} s^2} - \frac{\partial \phi}{\partial q'_i} q'_i \right) \right)}{3V} - P_{ext}. \quad (\text{A.24})$$

A função distribuição de equilíbrio é obtida da mesma forma que no caso anterior (ensemble NVT). Definindo $H_0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \phi(\mathbf{q})$ como antes. Então

$$Z = \int dp_v \int dV \int dp_s \int ds \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{q} \times \delta \left(H_0 \left(\frac{\mathbf{p}}{V^{1/3}}, V^{1/3} \mathbf{q} \right) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s + \frac{p_v^2}{2W} + P_{ext}V - E \right). \quad (\text{A.25})$$

As equações de transformações (A.15), (A.16) e (A.17) conduzem a

$$\begin{aligned} Z &= \int dp_v \int dp_s \int dV \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \int ds \\ &\quad \times s^{3N} \delta \left(H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s + \frac{p_v^2}{2W} + P_{ext}V - E \right), \\ &= C \int dp_v \int dp_s \int dV \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \\ &\quad \times \exp \left(- \left(\frac{3N+1}{g} \right) \left(H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{p_v^2}{2W} + P_{ext}V - E \right) / kT \right) \\ &= C \int dV \int d\mathbf{p}' \int d\mathbf{q}' \exp \left(- \left(\frac{3N+1}{g} \right) \left(H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + P_{ext}V \right) / kT \right). \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

A.3 Comentários sobre Q e W

Agora que já temos o formalismo necessário, devemos implementar as equações de movimento (A.6)-(A.9) ou (A.19)-(A.24). Porém, temos o problema de determinação da massa de Nosé Q e da massa de Parrinello-Rahman W . Di Tolla e Ronchetti [87] examinaram o método de Nosé para um intervalo grande do parâmetro Q , que descreve o acoplamento do sistema e o banho térmico. Eles concluíram que o valor apropriado de Q deveria ser:

$$Q = \frac{2gQkT}{\omega^2}, \quad (\text{A.27})$$

onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura, g_Q é o número de graus de liberdade, e ω é a frequência mecânica característica do material a ser estudado.

A massa W determina o tempo de relaxação para recuperação de um desequilíbrio entre a pressão externa e o stress interno. Andersen [84] sugere escolher W de tal forma que o tempo de relaxação seja da mesma ordem da magnitude de L/v , onde L é o comprimento do sistema e v a velocidade do som no material. Isto remove a arbitrariedade na escolha de W e faz o cálculo mais realístico.

Métodos de Análise de Carga

B.1 Análise de Mulliken

A análise populacional de Mulliken é a mais antiga e a mais conhecida definição de carga atômica. Desenvolvido por Mulliken [88], este método se baseia na teoria dos orbitais moleculares, onde as funções de onda moleculares ψ_i são expandidas numa combinação linear de orbitais atômicos ϕ_j , equação (1.19).

A densidade eletrônica total pode ser escrita em termos dos orbitais atômicos como

$$\begin{aligned}
 n(\vec{r}) &= \sum_i n_i |\psi_i|^2 \\
 &= \sum_{j,l,i} n_i C_{ji}^* C_{li} \phi_j^* \phi_l \\
 &= \sum_{j,l} D_{jl} \phi_j^* \phi_l
 \end{aligned} \tag{B.1}$$

onde $D_{jl} = \sum_i n_i C_{ji}^* C_{li}$ são os elementos da matriz densidade. Integrando a equação (B.1) obtemos o número total de elétrons

$$\begin{aligned}
 N &= \int n(\vec{r}) d\vec{r} \\
 &= \sum_{j,l} D_{jl} S_{jl}
 \end{aligned} \tag{B.2}$$

onde $S_{jl} = \int \phi_j^* \phi_l d\vec{r}$ é a integral de sobreposição entre os orbitais. Então a carga de Mulliken será dada pela soma dos elementos da diagonal da matriz densidade \mathbf{DS} , que é a contribuição de cada orbital atômico, com a metade da população de sobreposição entre os orbitais

$$Q_j = D_{jj} S_{jj} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} (D_{jk} S_{jk} + D_{kj} S_{kj}), \tag{B.3}$$

e o número total de elétrons no átomo é dado pela soma das populações para todos os orbitais, $N_{atomo} = \sum_{(j \in atomo)} Q_j$, e a carga líquida será $q = Z_{atomo} - N_{atomo}$, onde Z_{atomo} é a carga do núcleo.

B.2 Método de Hirshfeld

O método proposto por Hirshfeld [89] está baseado na densidade eletrônica. Neste, define-se uma densidade eletrônica de uma “promolécula” (*pro-molecule* em inglês), que é a soma sobre a densidade atômica do estado fundamental (usualmente uma média esférica)

$$\rho^{pro}(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i^{atômica}, \quad (\text{B.4})$$

e uma função peso dada por

$$w_i(\mathbf{r}) = \frac{\rho_i^{atômica}(\mathbf{r})}{\rho^{pro}(\mathbf{r})}. \quad (\text{B.5})$$

A carga atômica de Hirshfeld é obtida subtraindo a integral da densidade de carga associada com o átomo da correspondente carga atômica

$$\begin{aligned} q_i^{Hirshfeld} &= Z_i - \int w_i(\mathbf{r})\rho^{mol}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \\ &= - \int w_i(\mathbf{r})\rho^{def}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Onde assumimos que

$$Z_i = \int \frac{\rho_i(\mathbf{r})}{\rho^{pro}(\mathbf{r})}\rho^{pro}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{B.7})$$

e $\rho^{def} = \rho^{mol}(\mathbf{r}) - \rho^{pro}(\mathbf{r})$.

B.3 Método de Voronoi

O chamado método de Voronoi proposto em [90], assim como o método de Hirshfeld, também está baseado na densidade eletrônica. Neste método o particionamento da densidade é feito através de células de Voronoi¹. Com isso cada domínio atômico fica definido como Poliedros de Voronoi do átomo, e a integração espacial da densidade eletrônica é feita dentro destes domínios. Para isso usa-se a a deformação da densidade

$$\rho^{def} = \rho(\mathbf{r}) - \rho^{pro}(\mathbf{r}). \quad (\text{B.8})$$

Então a carga atômica de Voronoi fica definida como

$$q_i^{Voronoi} = - \int w_i^{Voronoi}(\mathbf{r})\rho^{def}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (\text{B.9})$$

¹Células de Voronoi: <http://www.inf.ufsc.br/patrec/intro.html>

onde a integral é feita sobre a i -ésima célula de Voronoi, e

$$w_i^{Voronoi}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & , \text{ se } \mathbf{r} \in \text{célula de Voronoi } i, \\ 0 & , \text{ se } \mathbf{r} \notin \text{célula de Voronoi } i. \end{cases} \quad (\text{B.10})$$

Tanto para o método de Hirshfeld, como Voronoi, temos que se $q_i < 0$ o átomo ficou negativamente carregado, e se $q_i > 0$ ficou positivamente carregado.

Teoremas de Hohenberg-Hohn

Demonstração. Teorema 1

Suponha que existam dois potenciais externos diferentes $V_{ext}^{(1)}$ e $V_{ext}^{(2)}$ (e que diferem por mais de uma constante), e que produzam a mesma densidade $n(\vec{r})$. Estes conduzem a dois hamiltonianos, $\hat{H}^{(1)}$ e $\hat{H}^{(2)}$, e duas funções de onda diferentes, $\Psi^{(1)}$ e $\Psi^{(2)}$, com a mesma densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$. Desde que $\Psi^{(2)}$ não é o estado fundamental de $\hat{H}^{(1)}$ (e que $\Psi^{(1)}$ não é o estado fundamental de $\hat{H}^{(2)}$) temos

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle, \\ E^{(2)} &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle. \end{aligned}$$

Somando e subtraindo $\hat{H}^{(2)}$ no lado direito da primeira equação e $\hat{H}^{(1)}$ na segunda temos

$$\begin{aligned} E^{(1)} &< E^{(2)} + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle, \\ E^{(2)} &< E^{(1)} + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle. \end{aligned}$$

Como os hamiltonianos diferem apenas nos potenciais, pode-se mostrar que

$$\begin{aligned} E^{(1)} &< E^{(2)} + \int [V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})] n_0(\vec{r}) d\vec{r}, \\ E^{(2)} &< E^{(1)} + \int [V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r})] n_0(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned}$$

Somando estas duas expressões chegamos a $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)}$, o que é contraditório. Portanto não podem existir dois potenciais distintos que fornecem a mesma densidade do estado fundamental. Logo a densidade determina unicamente o potencial. \square

Demonstração. Teorema 2

O teorema 1 nos permite escrever a energia de um estado qualquer (que não seja o estado fundamental) como funcional da densidade

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \Psi[n] | \hat{T}_{ee} + \hat{V}_{ee} | \Psi[n] \rangle + \langle \Psi[n] | \hat{V}_{ext} | \Psi[n] \rangle \\ E[n] &= F[n] + \langle \Psi[n] | \hat{V}_{ext} | \Psi[n] \rangle, \end{aligned} \tag{C.1}$$

onde $F[n] = T_{ee}[n] + V_{ee}[n]$ é um funcional universal, pois independe do sistema em questão. Para o estado fundamental a energia é dada por:

$$E[n_0] = F[n_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle. \tag{C.2}$$

Aplicando o teorema variacional, com E escrito como funcional de Ψ

$$\begin{aligned}
 E[\Psi_0] &< E[\Psi] \\
 \langle \Psi_0 | \hat{T}_{ee} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle &< \langle \Psi | \hat{T}_{ee} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\
 F[n_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle &< F[n] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\
 E[n_0] &< E[n].
 \end{aligned} \tag{C.3}$$

Portanto, se o funcional $F[n]$ é conhecido, minimizando-se a energia total do sistema com relação a densidade $n(\vec{r})$ encontramos a energia e a densidade do estado fundamental. \square

Trabalho Publicado

1. Ananias B Alencar, Ana Paula M Barboza, Bráulio S Archanjo, Helio Chacham, and Bernardo R A Neves. Experimental and theoretical investigations of monolayer and few-layer talc. *2D Materials*, 2(1):015004, 2015.

