



Universidade Federal Rural de Pernambuco
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada

Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas e Estruturais das
Heteroestruturas Laterais 2D TMDC-TMDC via DFT.

Djardiel da Silva Gomes

Dissertação de Mestrado

Recife - PE

20 de Fevereiro de 2020

Universidade Federal Rural de Pernambuco
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Departamento de Física

Djardiel da Silva Gomes

**Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas e Estruturais das
Heteroestruturas Laterais 2D TMDC-TMDC via DFT.**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada do Departamento de Física da Universidade Federal Rural de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Dr. Jonas Romero Fonseca de Lima

Coorientador: Dr. Nilton Ferreira Frazão

**Recife - PE
20 de Fevereiro de 2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- G633e Gomes, Djardiel da Silva
Estudo teórico das propriedades eletrônicas e estruturais das heteroestruturas laterais 2D TMDC-TMDC via DFT /
Djardiel da Silva Gomes. - 2020.
110 f. : il.
- Orientador: Jonas Romero Fonseca de Lima.
Coorientador: Nilton Ferreira Frazao.
Inclui referências e apêndice(s).
- Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada,
Recife, 2020.
1. Heteroestrutura lateral. 2. TMDC. 3. Barreira de Schottky. 4. DFT. I. Lima, Jonas Romero Fonseca de, orient. II.
Frazao, Nilton Ferreira, coorient. III. Título

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

Estudo Teórico das Propriedades Eletrônicas e Estruturais das
Heteroestruturas Laterais 2D TMDC-TMDC via DFT.

Djardiel da Silva Gomes

Dissertação julgada adequada para obtenção do título de mestre em Física, defendida e aprovada por unanimidade em 20/02/2020 pela Comissão Examinadora.

Orientador:

Dr. Jonas Romero Fonseca de Lima
CEGEN - UFRPE

Coorientador:

Dr. Nilton Ferreira Frazão
CES/UAFM - UFCG

Banca Examinadora:

Dr. Sérgio André Fontes Azevedo
CCEN - UFPB

Dr. Antônio de Pádua Santos
CEGEN - UFRPE

“Ainda que a minha mente e o meu corpo enfraqueçam, Deus é a minha força, ele é tudo o que sempre preciso. Feliz é a pessoa que acha a sabedoria e que consegue compreender as coisas...”

Bíblia Sagrada, Salmos 73:26 e Provérbios 3:13.

Dedico esta conquista, a Deus, a meus familiares, a minha noiva, aos meus amigos e aos meus professores.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, os meus sinceros agradecimentos a Deus por me dar forças e sabedoria para trilhar minha jornada acadêmica, sempre me ajudando a compreender um pouco da sua imensa criação.

A toda a minha família pela dedicação e carinho, em especial a minha mãe Damiana O. da S. Gomes e ao meu pai Francisco A. Gomes. Às minhas irmãs Daniela e Danielma e meu sobrinho Guilherme. E claro, à minha amável noiva Maysa Cristina.

Aos meus amigos por compartilharem vários momentos comigo, em especial ao Pastor João Paulo e os irmãos da igreja. Aos meus parceiros de mestrado: Marconi Júnior, Josival Santos, Diêgo Marques, Nelson Júnior, Ygor Santos, Jessé Medeiros, Marcus Antônio, Jair Andrade, Allan Muniz e todos os demais que tive o prazer de conhecer.

A todos os professores que de alguma forma contribuíram para minha formação acadêmica, pessoal e profissional. Em particular, ao meu orientador Jonas Romero e ao meu coorientador Nilton Frazão por todos os conselhos e momentos de descontração. Agradeço também ao professor David Azevedo por ter disponibilizado o programa para realização desta dissertação

Agradeço ao Laboratório de Modelagem Molecular - LabMol/CES por ter disponibilizado as máquinas para realização dos cálculos.

Aos membros da banca examinadora por aceitar julgar este trabalho e pelas contribuições fornecidas.

Por fim, agradeço à Universidade Federal Rural de Pernambuco, ao Programa de Pós Graduação em Física Aplicada - PPGFA pelo suporte físico e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

O estudo de novas aplicações de materiais para construção de dispositivos eletrônicos é importante para o avanço tecnológico. Espera-se que a junção de materiais provoque mudanças nas propriedades eletrônicas em comparação com as propriedades desses materiais isolados. Logo, compreender as propriedades físicas após a junção de materiais são importantes para criação de dispositivos cada vez menores e melhores. Neste trabalho, utilizando cálculos de primeiros princípios, implementados com o formalismo da DFT, investigamos as propriedades estruturais e eletrônicas das heteroestruturas laterais (HSL) formadas pela junção de planos baseados em dichalcogenetos de metal de transição (TMDC). Mais especificamente, construímos um canal semiconductor entre planos metálicos, unindo lateralmente os planos de TMDC com as características: semicondutoras e metálicas com interface zigzag, na seguinte ordenação: metal-semicondutor-metal. Como resultado foi visto que todas as HSL apresentam características metálicas e que existe um acúmulo de elétrons sobre os canais metálicos formados pelos planos NBX_2 enquanto os canais semicondutores formados pelos planos MoX_2 apresentam uma carga líquida positiva. Além disso, aparecem barreiras retificadoras de Schottky em todas as heterojunções.

Palavras-chave: Heteroestrutura lateral, TMDC, barreira de Schottky, DFT.

ABSTRACT

The study of new applications of materials for the construction of electronic devices is important for technological advancement. A junction between materials is expected to cause changes in electronic properties compared to the properties of those materials used. Therefore, understanding how properties after joining materials is important for the creation of increasingly smaller and better devices. In this work, using calculations of the first principles, implemented with DFT formalism, investigated how structural and electronic properties of lateral heterostructures (HSL) formed by the joining of plans based on transition metal dichalcogenides (TMDC). Specifically, build a channel semiconductor between metallic planes, joining laterally the TMDC planes with the following resources: semiconductors and metals with a zigzag interface, following the following order: metal-semiconductor-metal. As the result was seen as all HSL presents metallic resources and that there is an accumulation of electrons on the metallic channels formed by the NBX_2 plans while the semiconductor channels formed by the MoX_2 plans have a positive net charge. In addition, Schottky rectifying barriers appear in all heterojunctions.

Keywords: Lateral heterostructure, TMDC, Schottky barrier, DFT.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	Nanotecnologia	1
1.2	Materiais Bidimensionais	3
1.3	Dichalogenetos de Metais de Transição - TMDCs	5
1.3.1	Heteroestruturas Laterais	9
1.4	Motivação	10
2	Fundamentação Teórica	12
2.1	Sistemas Multieletrônicos	12
2.1.1	A Equação de Schrödinger	13
2.2	Teoria do Funcional da Densidade - DFT	18
2.2.1	Densidade Eletrônica	18
2.2.2	Teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) e as Equações de Kohn-Sham (KS)	20
2.2.3	As Equações de Kohn-Sham	24
2.2.4	Funcional de troca-correlação	33
2.3	Conceitos Fundamentais de Estado Sólido	35
2.3.1	Periodicidade e cristais	35

2.3.2	Expansão em onda planas	41
2.3.3	O pseudopotencial	49
3	Resultados Monocamadas	53
3.1	Propriedades Estruturais - Comprimento de Ligação	54
3.2	Propriedades Eletrônicas	55
3.2.1	Estrutura de bandas e densidade de estados - ML	55
4	Resultados Heteroestruturas Laterais	61
4.1	Propriedades Estruturais - Comprimento de Ligação	62
4.2	Propriedades Eletrônicas	63
4.2.1	Estrutura de Bandas e densidade de estados - HSL	63
4.2.2	Diferença de densidade eletrônica - HSL	64
4.2.3	Barreira de Schottky	66
5	Conclusões	69
	Referências	85
A	Aproximação de Born-Oppenheimer	86
B	Operador Densidade	87
B.1	Operador densidade para estados mistos	87
C	O princípio variacional	89
C.1	O princípio variacional	89
C.1.1	Aproximação da função de onda	89
C.1.2	Variação linear e multiplicadores de Lagrange	92

LISTA DE FIGURAS

1.1	Representação pictórica da escala de comprimento, com ênfase ao limite de difração de Abbe, onde os objetos mais à direita encontram-se na escala nanométrica. Fonte: figura adaptada do artigo: <i>How the optical microscope became a nanoscope</i> [6].	2
1.2	Foto feita por Don Eigler e Erhard Schweizer no Almaden Research Center da IBM em 1989, quando manipularam 35 átomos de xenônio individuais para soletrar o logotipo da IBM, para demonstrar a capacidade de manipular com precisão átomos de origem ao uso aplicado da nanotecnologia. Fonte: foto cortesia da IBM.	3
1.3	Representação de uma monocamada de grafeno, onde temos: uma vista superior na figura a ; uma vista lateral de uma super célula 10×10 na figura b e uma vista na perspectiva do plano na figura c . Fonte: própria.	4
1.4	Uma visão geral dos materiais bidimensionais e das previsões de propriedades para esses materiais 2D. Fonte: figura extraída do artigo: <i>Computational design and property predictions for two-dimensional nanostructures</i> [13].	5

1.5	Representação da tabela periódica de elementos com ênfase aos metais de transição e os calcogênios. Fonte: figura extraída do artigo: <i>Review Article: Progress in fabrication of transition metal dichalcogenides heterostructure systems</i> [27].	6
1.6	Representação das células unitárias do dissulfeto de Molibdênio, onde temos: uma vista superior válida para ambas as fases 1H-MoS ₂ e 2H-MoS ₂ na figura a ; uma vista lateral da fase 1H-MoS ₂ e 2H-MoS ₂ nas figuras b e c , respectivamente. Fonte: própria.	7
1.7	Estrutura de banda calculada para fase bulk (esquerda), bicamada (meio) e monocamada (direita) de MoS ₂ em pontos de alta simetria na zona de Brillouin. Fonte: figura adaptada do artigo: <i>A Comparative Study of Electronic Properties of Bulk MoS₂ and Its Monolayer Using DFT Technique: Application of Mechanical Strain on MoS₂ Monolayer</i> [16].	8
1.8	Representação esquemática da heteroestrutura lateral metal-semicondutor. Fonte: figura extraída do artigo: <i>Lateral chemical bonding in two-dimensional transition-metal dichalcogenide metal/semiconductor heterostructures</i> [43].	10
2.1	Representação esquemática do teorema de Hohenberg-Kohn. As setas denotam a solução usual da equação de Schrödinger onde o potencial externo determina todos os estados do sistema, inclusive o estado fundamental e sua densidade. A seta grande, rotulada com HK, indica o conteúdo do teorema de Hohenberg-Kohn, completando o ciclo. Fonte: adaptado de [103].	24
2.2	Representação esquemática do <i>ansatz</i> de Kohn-Sham. A notação HK ₀ indica o teorema de Hohenberg-Kohn aplicado ao problema não interagente. As setas rotuladas com KS fornece a conexão entre ambos os sistemas de muitos corpos não interagente. Fonte: adaptado de [103].	31
2.3	Representação esquemática do algoritmo auto-consistente usado para a obtenção das equações de Kohn-Sham, bem como os observáveis físicos resultantes de sua resolução. Fonte: figura adaptada do artigo: <i>octopus: a tool for the application of time-dependent density functional theory</i> [105].	31

2.4	Representação esquemática do algoritmo auto-consistente usado para a obtenção das equações de Kohn-Sham, bem como os observáveis físicos resultantes de sua resolução. Fonte: figura adaptada do artigo: A bird's-eye view of density-functional theory [106].	32
2.5	Representação de uma rede bidimensional, com ênfase nos vetores primitivos e no vetor translação \vec{R} . Fonte: própria.	35
2.6	Representação da célula de Wigner-Seitz, onde podemos ver os planos seccionando os primeiros vizinhos. Fonte: própria.	36
2.7	Representação da rede recíproca com ênfase nos vetores que a constituem. Fonte: própria.	38
2.8	Representação da primeira zona de Brillouin em uma rede bidimensional. Fonte: própria.	40
2.9	Representação do raio de corte usado para truncar a expansão das ondas planas. Fonte: própria.	48
3.1	Esquema ilustrativo da distribuição eletrônica por camadas: para os metais de transição: a. Molibdênio (Mo) e b. Nióbio (Nb); e para os calcogênios: c. Enxofre (S), d. Selênio (Se) e e. Telúrio (Te), onde na parte superior direita temos o número de elétrons por camada. Fonte: Domínio público.	54
3.2	Comprimento de ligação em Å entre o átomo de calcogênio (S, Se, Te) e um de metal de transição (Mo, Nb), visto na célula unitária hexagonal (O termo 1H a frente da estruturas indicam que são hexagonais). Fonte: própria.	54
3.3	Exemplo do preenchimento dos estados eletrônicos em vários tipos de materiais em equilíbrio. A sombra segue a distribuição Fermi-Dirac (preto = todos os estados preenchidos, branco = nenhum estado preenchido). Nos metais e semimetais, o nível Fermi E_F está dentro de pelo menos uma banda. Fonte: Domínio público.	56

3.4	Representação da célula unitária das estruturas 1H-MX ₂ (M = Mo, Nb; X = S, Se, Te). Nas figuras: a. vista frontal da célula unitária, em destaque a primeira zona de Brillouin e na figura b. vista em perspectiva da célula unitária onde temos uma melhor vista do caminho de energia percorrido: Γ -K-M- Γ . Fonte: própria.	57
3.5	Representação gráfica da estrutura de bandas de energia calculada sobre o caminho de alta simetria: Γ -K-M- Γ e da pDOS, com os orbitais <i>s</i> , <i>p</i> , <i>d</i> e soma total (DOS), das monocamadas MoX ₂ (X = S, Se, Te). Com ênfase para os <i>gaps</i> diretos de energia. Aqui a E_F foi deslocada para 0. Fonte: própria. . .	58
3.6	Representação gráfica da estrutura de bandas de energia calculada sobre o caminho de alta simetria: Γ -K-M- Γ e da pDOS, com os orbitais <i>s</i> , <i>p</i> , <i>d</i> e soma total (DOS), das monocamadas NbX ₂ (X = S, Se, Te). Com ênfase para a ausência de <i>gap</i> de energia. Aqui a E_F foi deslocada para 0. Fonte: própria.	59
4.1	Comprimento de ligação entre o Enxofre (S) e um metal de transição (Mo ou Nb), visto na supercélula $2 \times 1 \times 1$ da HSL, com interface do tipo ziguezague. Fonte: própria.	62
4.2	Comprimento de ligação entre o Selênio (Se) e um metal de transição (Mo ou Nb), visto na supercélula $2 \times 1 \times 1$ da HSL, com interface do tipo ziguezague. Fonte: própria.	62
4.3	Comprimento de ligação entre o Telúrio (Te) e um metal de transição (Mo ou Nb), visto na supercélula $2 \times 1 \times 1$ da HSL, com interface do tipo ziguezague. Fonte: própria.	62
4.4	Representação da a. célula unitária das HSL NbX ₂ -MoX ₂ -NbX ₂ (X = S, Se ou Te) e b. vista em perspectiva da primeira zona de Brillouin com ênfase no caminho de energia: Γ -F-Q-Z- Γ . Fonte: própria.	63
4.5	Representação gráfica da estrutura de bandas de energia das heteroestruturas laterais NbX ₂ -MoX ₂ -NbX ₂ (X = S, Se, Te). Aqui a E_F foi deslocada para 0. Ênfase na ausência de um <i>gap</i> de energia em todos os casos. Fonte: própria.	64

4.6	Representação em mapa de cores da diferença da densidade eletrônica da HSL NbX ₂ -MoX ₂ -NbX ₂ (X = S, Se, Te) calculada com o funcional GGA-PBE sobre o plano (1 0 0), onde podemos ver os canais com densidades eletrônica distintas em todas as HSL. Fonte: própria.	65
4.7	Diagrama esquemático interface metal-semicondutor, onde vemos a barreira de Schottky (onde e está associado aos elétrons e h aos buracos). Fonte: própria.	66
4.8	Representação gráfica da energia potencial associada as HSL onde podemos ver função trabalho, ϕ_{WF} , resultante da diferença entre a energia potencial no vácuo, E_{vac} e a energia de Fermi, E_F , associada ao plano metálico. Fonte: própria.	67

LISTA DE TABELAS

3.1	Parâmetros de rede a , comprimento de ligação entre calcogênio e metal de transição d_{M-X} , espessura da monocamada h obtidos para todas as monocamadas isoladas. Valores obtidos com a aproximação GGA-PBE em comparação com os reportados na referência [86].	55
3.2	Valores extraídos de diversos artigos para os <i>gaps</i> de energia em eV do dissulfeto de molibdênio (MoS ₂) nas fases multicamadas (bulk) e monocamada. O valor obtido neste trabalho para o <i>gap</i> da monocamada de MoS ₂ foi de 1.672 eV.	59
3.3	Parâmetros de rede a , comprimento de ligação entre calcogênio e metal de transição d_{M-X} , espessura da monocamada h , <i>gap</i> de energia E_g , energia de Fermi E_F e Energia final E_{Final} . Valores obtidos com a aproximação GGA-PBE em comparação com os reportados na referência [86].	60
4.1	Parâmetros de rede a, b e c e os ângulos α, β e γ da célula unitária triclinica para todas as HSL. Valores obtidos após a otimização geométrica. Fonte: própria.	63

4.2 Valores obtidos para a barreira de Schottky usando o método de interface dupla (ID) ($\phi_{B,ID}^e$ e $\phi_{B,ID}^h$), energia referente o máximo da banda de condução (E_{VBM}^{SC}) e o mínimo da banda condução (E_{CBM}^{SC}), função trabalho (ϕ_{WS}), Energia de Fermi: HSL e metal ($E_{F,HSL}$ e E_F , respectivamente), Energia vácuo (E_{vac}) e, por fim, o *gap* de energia obtido pela com uso da equação 4.1, E'_g . Todos os valores (eV). Fonte: própria. 68

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Nanotecnologia

O físico Richard Feynman¹, em 1959, durante uma palestra intitulada - “There is plenty of room at the Bottom” (em uma tradução livre, “Há mais espaços lá embaixo”), sugeriu ser possível a manipulação de átomos na escala nanométrica, ou seja, um bilionésimo do metro ($\times 10^{-9}m$) [1]. Conforme os seus trabalhos, não existia nenhum obstáculo teórico para construção de nanodispositivos [2]. Surge, então, a ideia de nanotecnologia. No entanto, o termo nanotecnologia surgiu posteriormente, em 1974, através do professor da universidade de ciências de Tóquio, Norio Taniguchi [3].

Por definição, nanotecnologia é a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologia na escala de comprimento de 1 - 100 nanômetros que busca fornecer um entendimento fundamental

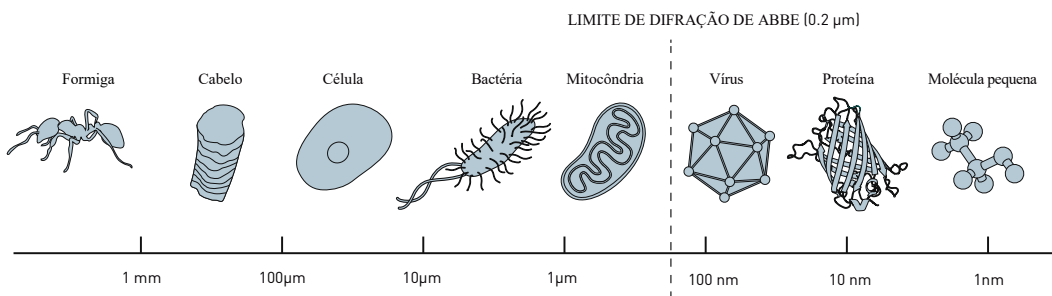
¹Físico estadunidense, Richard Phillips Feynman nasceu na cidade de Nova Iorque no ano de 1918. Destacou-se na física como um dos pioneiros da eletrodinâmica quântica, no qual o desenvolvimento dessa teoria lhe agraciou com o prêmio Nobel de física de 1965. Foi professor da Universidade de Cornell e posteriormente do Instituto de Tecnologia da Califórnia o que lhe rendeu suas duas obras primas: *Feynman Lectures on Physics* e *Quantum electrodynamics*. Sua bela carreira acadêmica foi encerrada quando morreu no ano de 1988 na cidade de Los Angeles [1].)

dos materiais na escala de átomos ou moléculas [4]. Contudo, durante muito tempo a nanotecnologia era apenas uma ciência conceitual, pois era invisível a tecnologia da época [5]. Para distinguir entre o mundo visível e invisível vamos usar um referencial físico - o limite de difração de Abbe (ver figura 1.1), neste limiar a menor distância perceptível visualmente entre dois pontos, d , é dada por

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \sin \theta}, \quad (1.1)$$

onde $n \cdot \sin \theta$ é a abertura numérica da objetiva. O que justifica o fato do mundo nanométrico permanecer imaculado perante a óptica clássica é que o limite da resolução dos microscópios ópticos situam-se em torno de $\lambda/2$, ou seja, metade do comprimento de onda da luz incidente. Logo um microscópio óptico é incapaz de visualizar objetos na escala nano. Todavia esse limite foi extrapolado no ano de 1981 quando Binnig e Rohrer² criaram o microscópio de tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope*, ou simplesmente, STM), este que é capaz de visualizar estruturas nanométricas, possibilitando trazer o estudo da nanotecnologia do mundo conceitual para uma realidade factível.

Figura 1.1: Representação pictórica da escala de comprimento, com ênfase ao limite de difração de Abbe, onde os objetos mais à direita encontram-se na escala nanométrica. Fonte: figura adaptada do artigo: *How the optical microscope became a nanoscope* [6]

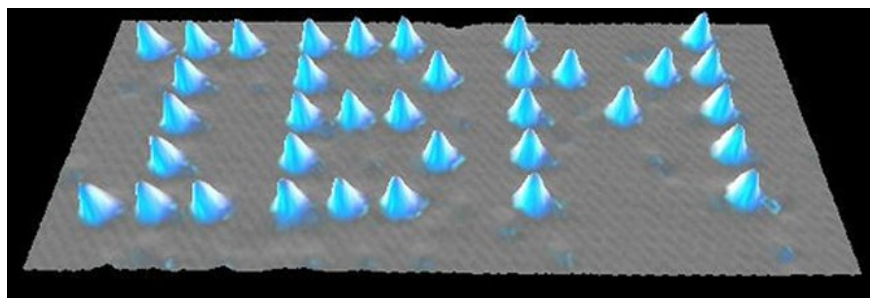


Quando Feynmann imaginou que todos os volumes da grandiosa enciclopédia britânica poderiam ser escritos, através de microscópios eletrônicos, em um espaço tão diminuto quanto a cabeça de um alfinete, isso parecia ser algo impossível, ou, pelo menos, impraticável. Entretanto, nas últimas décadas a nanotecnologia tem sido um dos principais ramos da ciência e tecnologia fazendo notáveis progressos [7], permeando em todas as áreas de nossas vidas, tais como: agricultura, produção de energia, militar, ciência de materiais, ciência ambiental e

²A criação desse microscópio redeu para Gerd Binnig e Heinrich Rohrer o Nobel de física de 1986.

medicina [8, 9]. Até a data, os cientistas podem manipular átomos ou moléculas com grande precisão como pode ser visto na figura 1.2. As estimativas do impacto econômico global da nanotecnologia nos próximos dez anos ultrapassam 1 trilhão de dólares e estão aumentando [10], com o avanço em pesquisas, impulsionadas por financiamentos contínuos, espera-se que ela proporcione inovações para sociedade, como o desenvolvimento de métodos para fabricar novos produtos e equipamentos com melhor desempenho para que possa substituir a geração atual [11].

Figura 1.2: Foto feita por Don Eigler e Erhard Schweizer no Almaden Research Center da IBM em 1989, quando manipularam 35 átomos de xenônio individuais para soletrar o logotipo da IBM, para demonstrar a capacidade de manipular com precisão átomos deu origem ao uso aplicado da nanotecnologia. Fonte: foto cortesia da IBM.



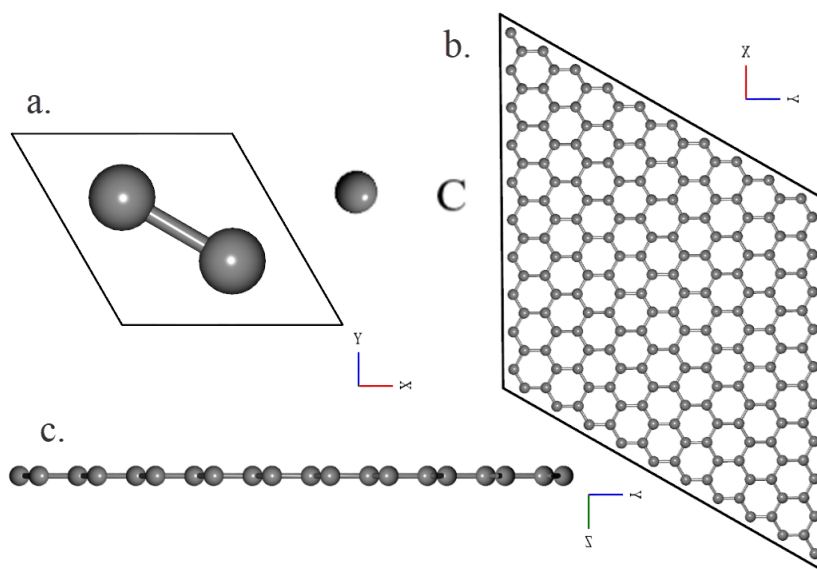
1.2 Materiais Bidimensionais

Os materiais bidimensionais (2D) vem atraindo muita atenção desde o ano de 2004 quando o grupo de Novoselov e Geim³ conseguiram esfoliar através de um método razoavelmente simples, porém bem engenhoso, conhecido como o método de esfoliação mecânica as camadas de grafite até chegar em uma estrutura de camada única - o grafeno [12], representado na figura 1.3. Ao analisar o grafeno notou-se que é um material puramente bidimensional que tem propriedades fascinantes, tais como: eletrônicas, térmicas, ópticas e mecânicas [13]. Desde então, o grafeno tem sido explorado em uma ampla gama de aplicações, como

³Com o isolamento do grafeno, os russos Konstantin S. Novoselov e Andre K. Geim foram laureados com o Nobel de física de 2010, curiosamente dez anos antes Geim ganhou o Ig Nobel, por usar campos magnéticos para viabilizar a levitação de um sapo.

optoeletrônica, spintrônica, sensores, supercapacitores e assim por diante [14], entretanto como o grafeno não possui um *gap* de banda isso restringi suas aplicações em nanodispositivos eletrônicos e optoeletrônicos [15, 16].

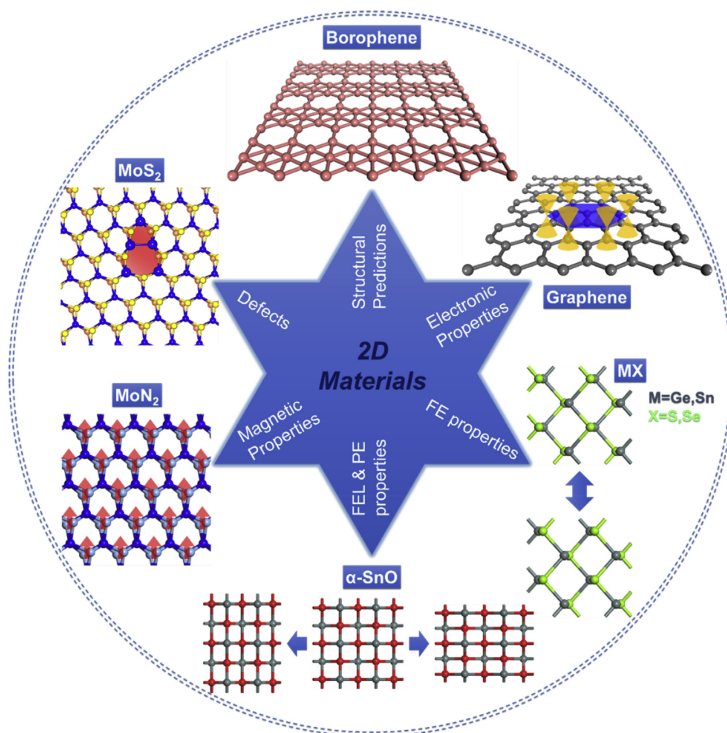
Figura 1.3: Representação de uma monocamada de grafeno, onde temos: uma vista superior na figura **a**; uma vista lateral de uma super célula 10×10 na figura **b** e uma vista na perspectiva do plano na figura **c**. Fonte: própria.



Após o notório sucesso do grafeno, o uso da técnica de exfoliação mecânica foi expandido para outros materiais que tem sua estrutura empilhada como grafite e podem ser esfoliados da fase em camadas (que é frequentemente chamada pelo termo em inglês *bulk*) até uma monocamada [17]. Contudo, os estudos envolvendo o grafeno estão longe de terminar, como, por exemplo, no trabalho que mostra que a bicamada de grafeno torna-se um supercondutor ao ser rotacionada por um certo “ângulo mágico” [18]. Com o passar dos anos surgiram novas técnicas de obtenção de materiais bidimensionais e, conseqüentemente, surgiram também uma grande variedade de outros materiais bidimensionais [19]. Alguns desses ganharam destaque nos últimos anos, são eles: o nitreto de boro hexagonal (*hBN*) [20], os materiais do grupo IVA e VA: siliceno [21], arseneno, antimono [22], estaneno, germaneno, bismuteno [23], os dicalcogenetos de metais de transição (TMDCs), entre outros. Em particular, a grande família dos TMDCs, exibem propriedades exóticas, especialmente um *gap* de banda ajustável, sugerindo possíveis aplicações em futuros dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos

[24, 25]. Na figura 1.4 temos uma visão geral dos materiais bidimensionais.

Figura 1.4: Uma visão geral dos materiais bidimensionais e das previsões de propriedades para esses materiais 2D. Fonte: figura extraída do artigo: *Computational design and property predictions for two-dimensional nanostructures* [13].



1.3 Dichalogenetos de Metais de Transição - TMDCs

Os dichalogenetos de metais de transição (do inglês, *transition-metal dichalcogenides* - TMDCs), são materiais utilizados a bastante tempo como lubrificantes sólidos, algumas amostras de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) datam de mais de 2,9 bilhões de anos [26]. Assim como o grafite esse material é disposto em camadas, ou planos de van der Waals [15, 19]. Devido a essa característica, após a obtenção do grafeno, esses materiais sofreram um renascimento, abrindo uma nova e empolgante física de materiais bidimensionais. Os TMDCs, também são chamados de materiais maravilha ou grafenos de última geração [25]. Na figura 1.5 vemos os elementos que compõem os TMDCs com ênfase nos metais de transição e nos três elementos de calcogênio, esses elementos são os componentes dos 40 TMDCs diferentes

[27].

Figura 1.5: Representação da tabela periódica de elementos com ênfase aos metais de transição e os calcogênios. Fonte: figura extraída do artigo: *Review Article: Progress in fabrication of transition metal dichalcogenides heterostructure systems* [27].

H	MX ₂ M = Transition metal X = Chalcogen																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

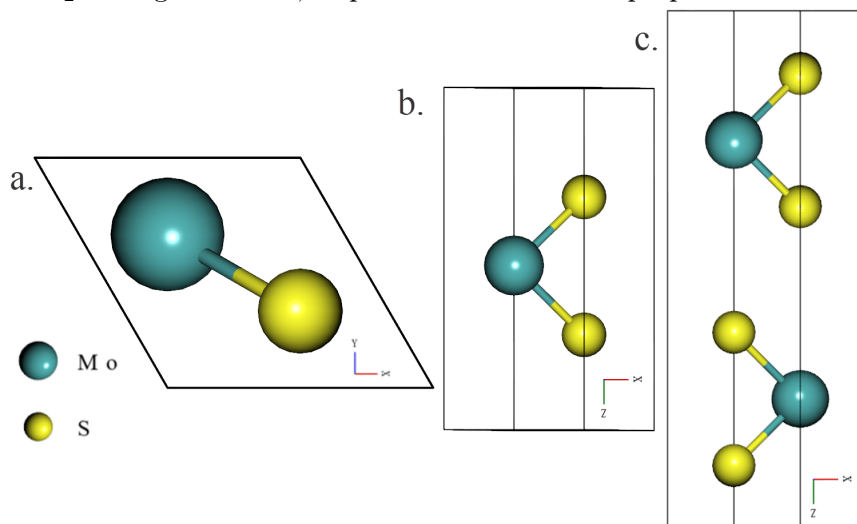
O que chamamos de monocamadas de TMDCs típicas, consistem em três planos atômicos em que temos um plano do metal de transição sanduichado entre dois planos de calcogênios. Esses podem ser representadas pela fórmula genérica MX₂, onde o M representa um metal de transição e o X representa um calcogênio [14, 28–30]. Apesar da estrutura bastante semelhante, os TMDCs mostram uma grande variedade de propriedades eletrônicas, das quais, vão de isolantes, semicondutores, supercondutores a metais [13, 31–33].

A fase adotada por cada TMDCs depende do número de elétrons na camada d dos metais de transição e do tamanho relativo dos átomos. Geralmente esses materiais são encontrados em três polimorfos rotulados de 1T, 2H e 3R, onde o número representa a quantidade de camadas na célula unitária e as letras indicam a simetria: trigonal, hexagonal e romboédrica, respectivamente [34–38]. Entretanto, neste trabalho, focaremos nos TMDCs que, na sua fase bulk, cristalizam no tipo 2H tem a rede de Bravais pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$ (D_{6h} grupo não simétrico) que tem o formato hexagonal [39]. A célula unitária é caracterizada pelos parâmetros de rede a (constante de rede no plano) e c (constante de rede fora do plano) e pelos vetores da base:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{1}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right); \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{1}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0 \right); \quad \vec{a}_3 = (0, 0, c), \quad (1.2)$$

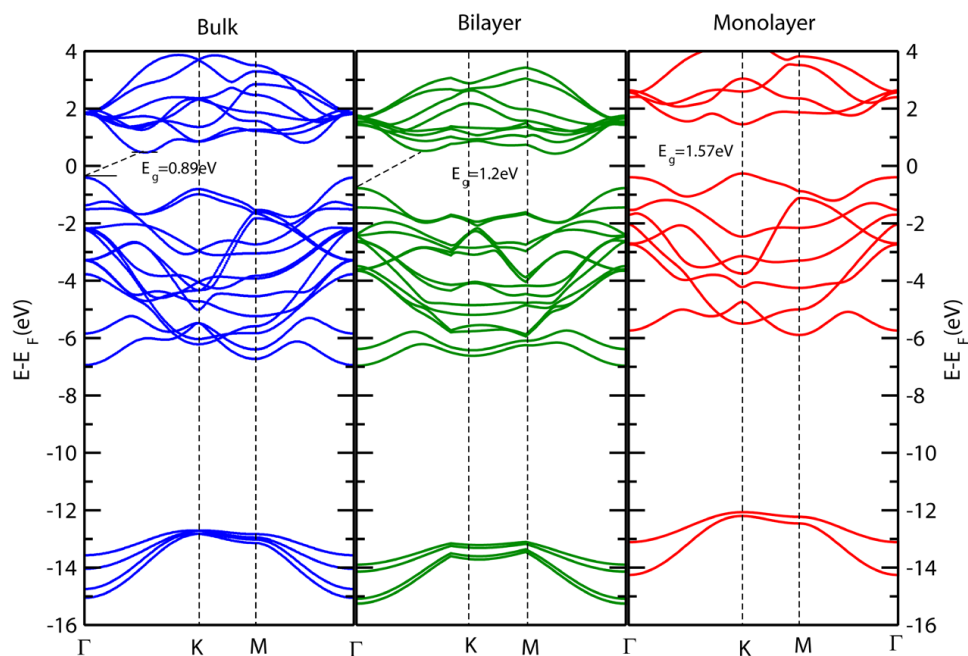
esta célula unitária contém 6 átomos, onde os dois átomos de M estão localizados nas posições de Wyckoff $2c$ e quatro átomos de X nas posições Wyckoff $4f$. Com o parâmetro interno z , as posições, expressas em coordenadas fracionárias, são $\pm(1/3, 2/3, 1/4)$ para os átomos de M e $\pm(2/3, 1/3, 2 - z)$ para os átomos de X [40]. Para a monocamada, a simetria de inversão é interrompida, neste caso o grupo espacial será o $P\bar{6}m2$ (D_{3h}^1 grupo simétrico) o mesmo acontece quando temos um número ímpar de camadas. Conseqüentemente, podemos retornar a configuração de camada dupla quando temos um número par de camadas. Esta célula unitária contém 3 átomos, onde os dois átomos de M estão localizados nas posições de Wyckoff $1a$ e quatro átomos de X nas posições Wyckoff $2e$ [41, 42]. Pode-se ver claramente tais diferenças nas Figura 1.6.

Figura 1.6: Representação das células unitárias do dissulfeto de Molibdênio, onde temos: uma vista superior válida para ambas as fases 1H-MoS₂ e 2H-MoS₂ na figura **a**; uma vista lateral da fase 1H-MoS₂ e 2H-MoS₂ nas figuras **b** e **c**, respectivamente. Fonte: própria.



Um bom material para exemplificar as mudanças que ocorrem nas propriedades quando mudamos o número de camadas é o dissulfeto de molibdênio (MoS₂). Esse material semicondutor, quando disposto em monocamada, apresenta na sua estrutura de bandas um *gap* direto, enquanto para as configurações de mais de uma camada o *gap* passa a ser indireto [16, 35, 41, 42]. Podemos ver tais mudanças na Figura 1.7. Entretanto, voltaremos a comentar sobre esse assunto posteriormente.

Figura 1.7: Estrutura de banda calculada para fase bulk (esquerda), bicamada (meio) e monocamada (direita) de MoS₂ em pontos de alta simetria na zona de Brillouin. Fonte: figura adaptada do artigo: *A Comparative Study of Electronic Properties of Bulk MoS₂ and Its Monolayer Using DFT Technique: Application of Mechanical Strain on MoS₂ Monolayer* [16].



Como já mencionado, os TMDCs podem ter as mais variadas propriedades eletrônicas. Um exemplo típico de um TMDC metálico é o dissulfeto de nióbio (NbS₂), este que possui características como supercondutividade [43], bem como propriedades ópticas [44] e magnéticas particulares [45]. Devido as características eletrônicas, esse material pode ser usado como contato do eletrodo em dispositivos eletrônicos [46].

A coordenação dos TMDCs, em uma simplificação, pode ser entendida da seguinte maneira, os átomos de metal fornecem quatro elétrons para preencher os estados de ligação das TMDCs, de modo que os estados de oxidação dos átomos de metal (M) e de calcogênio (X) são +4 e -2, respectivamente [47–49]. Onde essa ausência de ligações pendentes torna as estruturas bidimensionais muito estáveis [25, 28].

1.3.1 Heteroestruturas Laterais

Diferentes materiais bidimensionais podem ser combinados para formar heteroestruturas (HSs), estas são classificadas como: do tipo vertical ou do tipo lateral. As HS verticais são de longe o tipo mais estudado, essas são formadas por planos bidimensionais interagindo entre si via força de van der Waals. No entanto, o número de estudos experimentais e teóricos com heteroestruturas laterais (HSL) vem crescendo fortemente devido ao surgimento e aprimoramento das técnicas experimentais, tais como: esfoliação mecânica [29] e decomposição de vapor químico (CVD)⁴, e as propriedades físicas intrigantes apresentadas por esses materiais.

A vantagem de construirmos as HSL é a criação de uma heterojunção, esta que nada mais é que uma borda unidimensional. Na qual podemos analisar o que ocorre com as propriedades dos materiais ao serem unidos, e, principalmente, o que acontece nesta interface. As HSL são consideradas importantes blocos de construção para vários dispositivos como transistores, células solares, LEDs, dispositivos de armazenamento, fotodetectores, células de combustível, dispositivos fotocatalíticos e sensores, entre outros [11, 60–64]. Atualmente, existem experimentos bem sucedidos de heterojunções de grafeno-hBN, grafeno-TMDCs, hBN-TMDCs e diferentes combinações de TMDC-TMDC. Dentre elas, temos as heterojunções: semicondutor/semicondutor e metal/semicondutor [52, 56, 65–76]. As HSL baseadas em semicondutor/semicondutor são o tipo mais estudado. Entretanto as HSL baseadas em

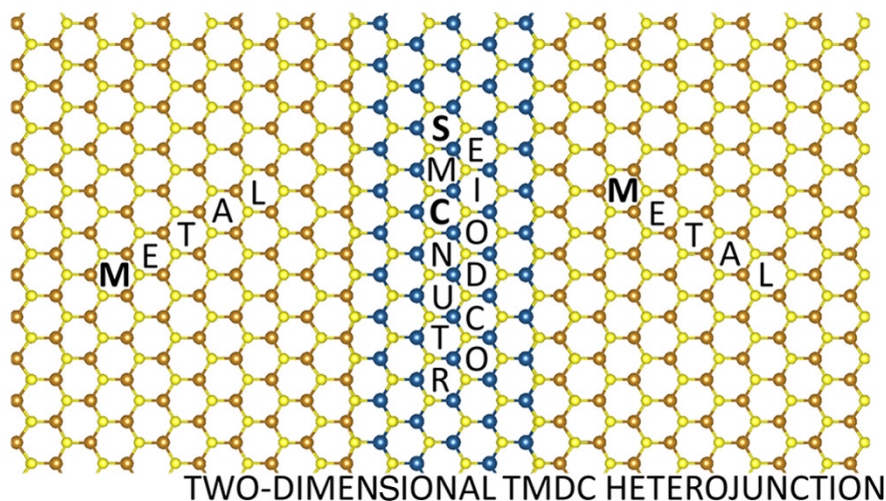
⁴A técnica de decomposição de vapor químico (do inglês, *Chemical Vapor Deposition* - CVD) pode ser classificada como crescimentos em uma etapa, duas etapas ou múltiplas etapas, onde os reagentes da fase de vapor são gerados por fontes sólidas de evaporação térmica, geralmente pós [50]. Um processo CVD em uma etapa usa de modulação in situ dos reagentes da fase de vapor durante o crescimento, alterando o precursor do calcogênio apenas uma vez no meio da execução do crescimento [33, 51], todavia, este é um processo auto-montado em que é difícil controlar a forma e o tamanho da interface [52]. Já em uma CVD de duas etapas envolve a síntese de uma TMDC, seguida pelo crescimento epitaxial da segunda fora das bordas do primeiro crescimento [53, 54]. A vantagem desse processo é o maior controle da decomposição, permitindo a criação de interfaces maiores e mais nítidas, evitando, assim, a contaminação cruzada [43]. Por fim, a CVD de várias etapas geralmente consiste em modular a fonte de vapor químico sequencialmente, para crescer múltiplos HSs bloco a bloco [24]. Uma característica bastante evidente das técnicas CVD é a formação de heterotriângulos, compostos por uma TMDC central e um anel triangular externo de outra TMDC[55–59].

metal/semicondutor estão despertando o interesse da comunidade científica, principalmente no que se trata as propriedades eletrônicas [43, 50, 77–80]. Contudo, apesar das melhorias na obtenção experimental de bordas cada vez mais limpas, o uso de simulações computacionais é imprescindível para predição das propriedades de interesse físico [81–84].

1.4 Motivação

A motivação para esse trabalho surgiu a partir da leitura de diversos artigos, dentre eles o artigo intitulado: *Lateral chemical bonding in two-dimensional transition-metal dichalcogenide metal/semiconductor heterostructures* [43], onde há o estudo de algumas propriedades eletrônicas de planos de materiais com características metálicas (FeS_2 , VS_2 e NiS_2) unidos lateralmente a planos com características semicondutoras (CrS_2 , MoS_2 e WS_2).

Figura 1.8: Representação esquemática da heteroestrutura lateral metal-semicondutor. Fonte: figura extraída do artigo: *Lateral chemical bonding in two-dimensional transition-metal dichalcogenide metal/semiconductor heterostructures* [43].



Motivado pelos fatos das heterojunções de TMDC-TMDC, a princípio, poderem ter vários tipos de interfaces, tais como: zigzag (ZZ) e armchair (AR) [85], e ser formadas pelos mais diversos materiais. Neste trabalho procuramos construir várias HSL, de tal forma a juntar materiais baseadas em TMDC com características metálicas (NbX_2 , $X = \text{S, Se, Te}$) e semicondutoras (MoX_2 , $X = \text{S, Se, Te}$), o que pode ser visto nas referências: [27, 86, 87],

com a ordenação metal-semicondutor-metal, construindo, assim, um canal semicondutor entre planos metálicos, com a interface zig-zague. Com o intuito de analisar os resultados obtidos para as propriedades estruturais e eletrônicas das HSL e comparar os resultados encontrados para as monocamadas isoladas.

Escopo do trabalho

Este trabalho foi organizado da seguinte maneira: No capítulo 2 apresentamos a fundamentação teórica para realização desse estudo, tais como: sistemas multieletrônicos, a teoria do funcional da densidade e conceitos básicos da física do estado sólido. No capítulo 3 mostramos os resultados obtidos para as propriedades eletrônicas das monocamadas 1H-MX₂ (M = Mo, Nb; X = S, Se ou Te) em forma de figuras e tabelas. Em seguida, no capítulo 4 mostramos os resultados obtidos para as propriedades eletrônicas das heteroestruturas laterais NbX₂-MoX₂-NbX₂ (X = S, Se ou Te), unidas com a borda zig-zague, em forma de figuras e tabelas. Por fim, no capítulo 5 apresentamos as conclusões sobre esse trabalho bem como as perspectivas de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Sistemas Multieletrônicos

A descrição dos sistemas de muitos corpos foi objeto de estudo de renomados cientistas durante o século XX. Compreender tais sistemas está diretamente relacionado ao entendimento da estrutura da matéria e de como ela se comporta. Tal conhecimento possibilita extrair benefícios para o avanço científico-tecnológico [88, 89]. Para estudarmos teoricamente esses tipos de sistemas, dada as suas dimensões, usamos do formalismo da mecânica quântica e os conhecimentos em eletromagnetismo, na busca de compreender as propriedades de moléculas e sólidos, estabelecer tendências, identificar padrões e explicar a natureza da interação entre corpos. A grande tarefa a ser vencida é resolver a equação de Schrödinger para um sistema multieletrônico. Contudo, soluções analíticas da equação de Schrödinger só são possíveis para alguns sistemas muito simples, tais como, o átomo de hidrogênio e o oscilador harmônico, pois na maioria dos casos temos sistemas que envolvem muitos corpos interagentes, o que conseqüentemente requer o uso de hamiltonianos complicados [90]. Além disso, soluções numéricas só podem ser encontradas para um pequeno número de átomos e moléculas [91, 92]. Dito isso, devemos buscar maneiras alternativas de contornar esse problema, dentre elas temos a teoria do funcional da densidade.

2.1.1 A Equação de Schrödinger

Em 1926, o físico Erwin Schrödinger¹ desenvolveu uma equação de onda, inspirado pela tese de de Broglie e na teoria de Hamilton-Jacobi, que ao aplicada ao modelo do átomo de hidrogênio, era capaz de encontrar os mesmos valores para energia que eram medidos experimentalmente, retomando o fato da energia ser quantizada. Essa celebre equação, intitulada pela comunidade científica como a equação de Schrödinger é a base das teorias que calculam a energia de átomos, moléculas e sólidos [94].

Quando tratamos de uma única partícula de massa m que está sujeita a um potencial $\hat{V}(\vec{r})$, que independe do tempo, podemos escrever a equação de Schrödinger como:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.1)$$

onde $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\vec{r})$ é o operador Hamiltoniano e E é a energia da partícula. Com isso, basta conhecer a função de onda $\psi(\vec{r})$ para determinar as propriedades de interesse físico.

O hamiltoniano de muitos corpos

Muitas propriedades dos átomos, moléculas e sólidos podem ser entendidas determinando as autofunções do hamiltoniano de muitos corpos,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (2.2)$$

Para a escala de energia relevante de tais sistemas estamos interessados nas contribuições de energia devido a dois tipos de partículas: elétrons e núcleos. Com isso, temos três tipos diferentes de interação entre essas partículas que contribuem para o termo do potencial \hat{V} , são elas:

- Núcleo-núcleo: núcleos são tomados como partículas clássicas que interagem através de forças coulombianas. Esta contribuição é bastante difícil de calcular para um sólido, mas há uma maneira conveniente de lidar com isso, chamada soma de Eward.

¹Físico austríaco, Erwin Schrödinger (1887-1961) foi agraciado, junto ao físico inglês Paul Dirac, com o Prêmio Nobel de Física de 1933, por seu trabalho de 1926, no qual propôs a equação que ganhou seu nome para a descrição da dinâmica das partículas quânticas [93].

- Núcleo-elétron: trata-se de uma interação coulombiana envolvendo um elétron por vez, os elétrons, neste caso, são considerados partículas quânticas e, portanto, essa interação se comporta como um potencial externo de um único corpo atuando sobre os elétrons. Na prática, esta parte é cuidada por pseudopotenciais convenientes, substituindo os verdadeiros potenciais dos núcleos.
- Elétron-elétron: esta é novamente uma interação coulombiana envolvendo pares de elétrons. Essa parte do hamiltoniano é o que torna o problema de muitos corpos tão difícil, na maioria dos casos é impossível de ser resolvido. Adiante veremos o porque de tal dificuldade.

Quase todos os métodos de cálculos da estrutura eletrônica recorrem a aproximações que simplificam a interação elétron-elétron. A qualidade do cálculo específico usado para um sistema depende de quão bem essa aproximação é escolhida. Em teoria, o termo da energia cinética é a soma das energias cinéticas de elétrons e núcleos. No entanto, como os núcleos são várias dezenas de milhares de vezes mais pesados que os elétrons, sua contribuição para energia cinética é negligenciada. Isso é a chamada aproximação de Born-Oppenheimer (BO) - ver apêndice A. A luz da BO, apenas os elétrons têm um identidade quântica no problema em questão. Assim, além de um termo constante trazido pela interação coulombiana entre os núcleos, as autofunções do hamiltoniano dependem apenas das variáveis eletrônicas [95].

Antes de escrever o hamiltoniano de muitos corpos, vamos nos lembrar do caso de um único elétron sujeito a um potencial coulombiano, isto é, o caso do átomo de hidrogênio. O hamiltoniano, neste caso, assume a forma simples,

$$\hat{H}_s = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, \quad (2.3)$$

onde m_e é a massa do elétron, ϵ_0 é a constante dielétrica no vácuo e $r = |\vec{r}|$ é o comprimento do vetor posição, com origem no núcleo, visto que trata-se de um problema de força central do qual o centro de massa praticamente coincide com a posição do núcleo. As autofunções da equação de Schrödinger

$$\hat{H}_s \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}), \quad (2.4)$$

em coordenadas esféricas, tem a forma separável bem conhecida

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = \psi_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.5)$$

onde a parte radial é dada pelos polinômios de Laguerre e a parte angulares (para qualquer potencial esfericamente simétrico) por harmônicos esféricos. Cada situação é designada por três números quânticos n , l e m . Voltaremos ao problema do átomo de um elétron quando estivermos lidando com os pseudopotenciais.

Agora, se tomarmos o sistema descrito acima e adicionarmos um elétron, como no átomo de hélio, um novo termo surge no hamiltoniano, que é o termo de interação entre os elétrons. Teremos o seguinte

$$\hat{H}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_{\vec{r}_1}^2 + \nabla_{\vec{r}_2}^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (2.6)$$

onde há uma nova variável de posição diferente por elétron, \vec{r}_i e $Z = 2$ (número atômico). O último termo da equação 2.6 é o ingrediente crucial que introduz complicações no problema pelo acoplamento das variáveis eletrônicas. Se este termo estivesse ausente, cada um dos elétrons se moveria independentemente, como se o outro não existisse, a função de onda seria separável em \vec{r}_1 e \vec{r}_2 e o espectro de energia seria idêntico ao do problema de partícula única. Entretanto, esse acoplamento tem uma dependência complicada de ambas as variáveis simultaneamente. A função de onda completa, claro, contém também as coordenadas de spins, que deve ser antissimétrica sob a troca de variáveis:

$$\psi(\vec{r}_1\sigma_1, \vec{r}_2\sigma_2) = -\psi(\vec{r}_2\sigma_2, \vec{r}_1\sigma_1) \quad (2.7)$$

No formalismo de Hamilton, a parte do spin e a parte espacial das funções de onda podem ser separadas e os graus de liberdade de spin são adicionados externamente de acordo com o princípio de Pauli. Assim, estaremos preocupados (pelo menos inicialmente) com a parte espacial do que se segue.

Em seguida, vamos generalizar isso para um sistema com N_e elétrons e N_n núcleos.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\sum_i^{N_e} \sum_I^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_I^{N_n} \sum_{J \neq I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \end{aligned} \quad (2.8)$$

os índices i e j percorrem os graus de liberdade eletrônicos e I e J percorrem sobre os núcleos. O hamiltoniano de muitos corpos, visto na equação 2.8 é uma extensão direta do hamiltoniano de Hélio da equação 2.6. No entanto, alguns pontos devem receber atenção durante a transição:

- Os núcleos não tem necessariamente o mesmo Z ;
- Todas as interações coulombianas tem somas duplas sobre diferentes componentes;
- Na soma interna dos dois últimos termos, os termos $i = j$ ($I = J$) devem ser excluídos para que os elétrons (núcleos) não interajam com eles mesmos. Isso não é necessário para a interação elétron-núcleo (segundo termo da equação 2.8);
- O fator $\frac{1}{2}$ no terceiro e quarto termos (interação elétron-elétron e núcleo-núcleo) deve ser incluído para evitar a dupla contagem de termos. Novamente, isso não é necessário para o segundo termo, pois as duas entidades são diferentes.

Embora o hamiltoniano de muitos corpos na equação 2.8 parece muito simples, sua solução exata é uma tarefa impossível para sistemas com mais de alguns elétrons. Para solucionar isso vários métodos foram desenvolvidos. Dentre eles temos: os baseados explicitamente em função de onda: a teoria de Hartree-Fock, teoria da perturbação, e os baseados em densidade: aproximação de Thomas-Fermi e a teoria do funcional da densidade (DFT) [96].

Unidades atômicas

Enquanto escrevíamos o hamiltoniano de muitos corpos na equação 2.8, empregamos as unidades do SI. Como resultado disso, cada termo inclui certas combinações incômodas das constantes fundamentais (h, m, e e ϵ_0). Além de fazer com que a expressão pareça cheia e difícil de lidar, as unidades de energia (J) e comprimento (m) do SI são inadequadas quando lidamos com sistemas atômicos. Um sistema de unidades mais natural a ser empregado a esse problema são as unidades atômicas. Nesse sistema de unidades, a energia é medida em Hartree, esta que seria a energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio e o comprimento como uma parcela do raio de Bohr, este que nada mais é que o raio médio

associado a orbita do estado fundamental do átomo de hidrogênio [92]:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}; \quad a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} \quad (2.9)$$

Para ver como as unidades atômicas simplificam o hamiltoniano eletrônico, vamos começar com a equação 2.3 e reescalonar todas as coordenadas por a_0 , ou seja, $\vec{r} \rightarrow \frac{\vec{r}}{a_0}$. Note que isto tem efeito de reescalonamento do operador laplaciano, $\nabla_{\vec{r}}^2 \rightarrow \frac{\nabla_{\vec{r}}^2}{a_0^2}$. Logo o hamiltoniano torna-se:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a_0} \frac{1}{\tilde{r}} \\ &= -\frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} \frac{E_H}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2 m_e}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1/a_0}{m_e a_0} \frac{\hbar^2}{\tilde{r}} \\ &= E_H \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{\tilde{r}} \right). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Nós agora redimensionamos o hamiltoniano por E_H , ou seja, $\tilde{H} \rightarrow \frac{\hat{H}}{E_H}$. Porém como a escolha dos símbolos é arbitrária, nos é permitido suprimir o $\tilde{\cdot}$. Assim, temos o seguinte hamiltoniano simplificado.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{1}{r} \quad (2.11)$$

Os comprimentos são medidos em raio de Bohr ($1B = 0,529 \text{ \AA}$) e energias em Hartree ($1Ha = 27,211 \text{ eV}$). A operação de reescalonamento descrita acima é equivalente à configuração $\hbar = m_e = e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$. Repetindo o mesmo procedimento para o hamiltoniano de muitos corpos, temos

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 + - \sum_i^{N_e} \sum_I^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_I^{N_n} \sum_{J \neq I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.12)$$

Discutiremos nas seções seguintes o método utilizado para a realização dessa pesquisa, a saber, a teoria do funcional da densidade - DFT. Contudo vale salientar que existem outros métodos capazes de resolver o problema de muitos corpos interagentes regido pelo hamiltoniano descrito na equação 2.12. Escolhemos tratar nosso estudo com a DFT devido a limitações de máquina e familiaridade com o método.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

Para poder reproduzir os resultados experimentais e possuir poder preditivo, as simulações computacionais devem basear-se nos princípios primários da mecânica quântica, ou seja, serem independentes de quaisquer parâmetros empíricos, daí o nome *ab-initio*, ou cálculos de primeiros princípios. Entretanto, para sistema de muitos corpos interagentes, como núcleos e elétrons, a obtenção da solução exata para a equação de Schrödinger é uma tarefa impossível. Contudo existem abordagens que possibilitam estudar tais sistemas. Uma das abordagens mais bem sucedida é a teoria do funcional da densidade [95]. A teoria do funcional da densidade (do inglês, *Density Functional Theory* - daí a sigla DFT), reportada em meados do século XX nos trabalhos de Walter Kohn e Pierre Hohenberg (1964) [97] e Walter Kohn e Lu Jeu Sham (1965) [98], posteriormente implementada computacionalmente por John Pople [99], descreve os estados eletrônicos de átomos, moléculas e sólidos em termos da densidade eletrônica $\eta(\vec{r})$ e de um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ de um sistema de partículas interagentes [91, 100, 101], com $3N$ dimensões (se não considerarmos o *spin*) e N_e elétrons [88]. A vantagem de usarmos a DFT aparece quando comparamos com outros métodos *ab-initio* e semi-empíricos [89], como, por exemplo, o método Hartree-Fock-Roothaan [96], pois nela há um melhor equilíbrio entre o custo computacional e a precisão dos resultados, coincidindo com os resultados experimentais [102].

2.2.1 Densidade Eletrônica

A unidade básica da DFT é a densidade eletrônica [103]. Por se tratar de uma grandeza observável a densidade eletrônica pode ser medida experimentalmente através da técnica de difração de elétrons [89]. Para nosso tratamento teórico vamos utilizar dos conhecimentos da mecânica quântica, no qual podemos escrever a função de onda associada a um único elétron $\Psi(\vec{r}, \sigma)$ a partir da densidade eletrônica $\eta(\vec{r})$, visto que a probabilidade de encontrar um elétron de spin arbitrário σ em um ponto \vec{r} qualquer dentro de um volume será dada por

$$\eta(\vec{r}) = e|\Psi(\vec{r}, \sigma)|^2. \quad (2.13)$$

Nossa meta na teoria do funcional da densidade é eliminar a função de onda escrevendo

todos os termos que compõem a energia total do estado fundamental do sistema eletrônico em termos da densidade. Isso é necessário para que possamos minimizar a energia eletrônica em relação à densidade para obter a energia do estado fundamental e, conseqüentemente, a densidade eletrônica correspondente [104]. Como se sabe da mecânica quântica, uma vez que a função de onda é obtida resolvendo o hamiltoniano, podemos determinar o observável correspondente a um determinado operador calculando o valor esperado desse operador [92]. Isso nos permite calcular separadamente os termos de energia correspondente aos operadores potenciais a partir do hamiltoniano de muitos corpos.

$$\begin{aligned}\hat{H}_e &= \hat{T} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_i^{N_e} \sum_I^{Nn} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.\end{aligned}\quad (2.14)$$

Entretanto, vejamos uma definição para a densidade eletrônica. Como já enfatizamos várias vezes, resolver a equação de Schrödinger para um sistema de muitas partículas para encontrar a função de onda no estado fundamental e a energia correspondente não é uma tarefa fácil, mesmo para um sistema pequeno. Uma rota alternativa para solução direta da equação de Schrödinger está em mudar o foco do problema de $\Psi(\vec{r})$ para um observável fundamental do problema, a saber, a densidade eletrônica $\eta(\vec{r})$. Para um sistema desses, a densidade, $\eta(\vec{r})$, é encontrada calculando o valor esperado do operador densidade de partícula única para a função de onda de vários corpos (ver apêndice B).

$$\hat{\eta}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i), \quad (2.15)$$

logo,

$$\begin{aligned}\eta(\vec{r}) &= \langle \Psi | \hat{\eta}(\vec{r}) | \Psi \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_N \\ &= \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N + \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N + \dots \\ &= N \int |\Psi(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N\end{aligned}\quad (2.16)$$

onde $\{\vec{r}_i\}$ é a variável associada a cada um dos elétrons. Como esperado, assumindo que a função de onda é normalizada para a unidade, integrar a densidade em todo o espaço produz

o número de elétrons

$$\int d\vec{r}\eta(\vec{r}) = N_e. \quad (2.17)$$

2.2.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn (HK) e as Equações de Kohn-Sham (KS)

Como vimos na seção anterior, podemos escrever a energia de um sistema multieletrônico em termo da densidade eletrônica. A DFT está apoiada sobre dois teoremas propostos em 1964 por Hohenberg e Kohn em que é mostrado que a energia do estado fundamental pode ser escrita como um funcional que depende unicamente da densidade eletrônica do sistema de multieletrônico [97]. Essa formulação pode ser estendida a qualquer sistema de partículas interagentes sujeitas a um potencial externo V_{ext} . Considerando um caso particular no qual os núcleos são fixos e um conjunto de N_e elétrons submetidos a esse potencial. O hamiltoniano em unidades atômicas associado a esse sistema pode ser escrito como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.18)$$

Teoremas de Hohenberg e Kohn (HK)

No *Physical Review* reportado em 1964 com o título: *Inhomogeneous Electron Gas*, Pierre Hohenberg e Walter Kohn enunciaram e provaram os teoremas que constituem a base da DFT. Vejamos a seguir esses dois teoremas e suas respectivas provas para um sistema com N_e elétrons.

Teorema 1. *Para qualquer sistema de partículas interagentes sujeitas a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, esse potencial externo é determinado univocamente pela densidade do estado fundamental $\eta_0(\vec{r})$ do sistema, a menos de uma constante.*

Colorário 1. *Como o hamiltoniano é inteiramente determinado, exceto por uma constante, as funções de onda para todos os estados podem ser encontradas, tanto para o estado fundamental quanto para os estados excitados. Logo, todas as propriedades do sistema são determinadas a partir da densidade eletrônica do estado fundamental η_0 .*

Prova: Seja ψ_0 a função de onda associada ao estado fundamental do sistema de partículas interagentes, caracterizado pelo Hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext}$, observe que denotamos por \hat{V}_{int} a interação elétron-elétron, V_{ee} e \hat{V}_{ext} a interação elétron-núcleo, \hat{V}_{en} . Suponhamos que o existam dois potenciais externos $\hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ e $\hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r})$, que diferem entre si por mais que um termo constante e que estejam ligados a mesma densidade eletrônica $\eta_0(\vec{r})$ (daqui em diante sempre que trata-se da densidade do estado fundamental vamos denotar por $\eta_0(\vec{r})$).

Associados a esses potenciais podemos escrever os Hamiltonianos $\hat{H}^{(1)}$ e $\hat{H}^{(2)}$ como:

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{T}(\vec{r}) + \hat{V}_{int}(\vec{r}) + \hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r}) + Enn, \quad (2.19)$$

$$\hat{H}^{(2)} = \hat{T}(\vec{r}) + \hat{V}_{int}(\vec{r}) + \hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r}) + Enn. \quad (2.20)$$

Vamos definir $\Psi^{(1)}$ e $\Psi^{(2)}$ as funções de onda para esses Hamiltonianos, cuja as energias são $E^{(1)}$ e $E^{(2)}$, respectivamente. E, assumindo que $\Psi^{(2)}$ não é a função de onda da $\eta_0(\vec{r})$ para $H^{(1)}$, podemos escrever:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (2.21)$$

Isso implica que, se não há degenerescência no estado fundamental, não existe autoenergia de $H^{(1)}$ menor que $E^{(1)}$, para quaisquer autoestado que não seja $\Psi^{(1)}$. Vamos usar o seguinte truque matemático.

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int \left[\hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right] \eta_0(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Que resulta no fato que

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int \left[\hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right] \eta_0(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.23)$$

Façamos o mesmo tratamento para $H^{(2)}$,

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle, \quad (2.24)$$

analogamente,

$$\begin{aligned}
\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} + \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \\
&= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \\
&= E^{(1)} + \int [\hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r})] \eta_0(\vec{r}) d\vec{r}, \tag{2.25}
\end{aligned}$$

por fim, obtemos:

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int [\hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r})] \eta_0(\vec{r}) d\vec{r}. \tag{2.26}$$

Ao somarmos as inequações 2.23 e 2.26, encontramos uma contradição:

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}, \tag{2.27}$$

o que leva a prova por redução ao absurdo, com isso conclui-se que não existe dois potenciais, deferindo entre si por mais que um termo constante, que estejam associados a mesma densidade eletrônica no estado fundamental. Conseqüentemente, o potencial $V_{ext}(\vec{r})$ é determinado univocamente pela $\eta_0(\vec{r})$, a menos de uma constante. Além disso, conhecido completamente o Hamiltoniano, podemos encontrar as funções de onda de todos os estados. Logo, todas as propriedades do sistema são determinadas a partir da densidade eletrônica do estado fundamental. ■

Teorema 2. *Pode-se definir um funcional universal para a energia $E[\eta]$ em termos da densidade $\eta(\vec{r})$ válido para qualquer potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Para um potencial externo particular, a energia exata do estado fundamental $E_0[\eta]$ é o mínimo global deste funcional. Portanto, a densidade que minimiza o funcional da energia, $E[\eta]$, é justamente a densidade $\eta_0(\vec{r})$ exata.*

Colorário 2. *O funcional $E[\eta]$ sozinho é suficiente para determinar a energia do estado fundamental e sua densidade.*

Prova: Seja,

$$E_{HK}[\eta] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = T[\eta] + V_{int}[\eta] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \eta(\vec{r}), \tag{2.28}$$

onde $\eta(\vec{r})$ é a densidade de um estado qualquer $|\psi\rangle$, não necessariamente essa densidade é $\eta_0(\vec{r})$. Ambas as notações serão úteis para ocasiões distintas.

A princípio vamos reescrever a equação 2.28 na forma:

$$E_{HK}[\eta] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{int} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (2.29)$$

ou ainda, fazendo:

$$F_{HK}[\eta] \equiv \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{int} | \psi \rangle = \bar{T}[\eta] + \bar{V}_{int}[\eta], \quad (2.30)$$

onde $F_{HK}[\eta]$ é um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano. Teremos a expressão para uma energia qualquer escrita como:

$$E_{HK}[\eta] = F_{HK}[\eta] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\eta] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \eta(\vec{r}). \quad (2.31)$$

Analogamente a equação 2.31, para densidade do estado fundamental $\eta_0(\vec{r})$, teremos:

$$E_{HK}[\eta_0] = F_{HK}[\eta_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle, \quad (2.32)$$

onde ψ_0 é a função de onda que representa o estado fundamental.

Como já é sabido do teorema 1, η_0 determina o estado ψ_0 e η determina o estado ψ , como essas densidades são estabelecidas fazendo o uso de algum potencial externo, podemos aplicar o teorema variacional (para maiores detalhes veja o apêndice C), logo, segue que:

$$\begin{aligned} E_{HK}[\psi_0] &< E[\psi], \\ \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{int} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle &< \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{int} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \\ F_{HK}[\eta_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle &< F_{HK}[\eta] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \\ E_{HK}[\eta_0] &< E[\eta]. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Portanto, o funcional da energia é mínimo somente para densidade do estado fundamental, conseqüentemente podemos afirmar que $E[\eta_0] \equiv E_0[\eta_0]$. Além disso o funcional universal da energia é suficiente para determinar a densidade eletrônica e a energia do estado fundamental. ■

Em síntese, esses teoremas afirmam que o estado fundamental pode ser obtidos a partir da densidade correspondente ao mesmo estado fundamental, $\eta_0(\vec{r})$, e, com isso, é possível, em princípio, calcular a função de onda correspondente ao estado fundamental $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$. Isso significa que ψ_0 é funcional de η_0 . Conseqüentemente, todos os observáveis no estado

Figura 2.1: Representação esquemática do teorema de Hohenberg-Kohn. As setas denotam a solução usual da equação de Schrödinger onde o potencial externo determina todos os estados do sistema, inclusive o estado fundamental e sua densidade. A seta grande, rotulada com HK, indica o conteúdo do teorema de Hohenberg-Kohn, completando o ciclo. Fonte: adaptado de [103].

$$\begin{array}{ccc}
 V_{ext}(\vec{r}) & \xleftarrow{HK} & \eta_0(\vec{r}) \\
 \downarrow & & \uparrow \\
 \psi_i(\{\vec{r}\}) & \implies & \psi_0(\{\vec{r}\})
 \end{array}$$

fundamental também são funcionais de η_0 . Se ψ_0 pode ser calculado a partir de η_0 e vice-versa, ambas as funções são equivalentes e contêm exatamente as mesmas informações. Além disso, a função de onda do estado fundamental ψ_0 deve não apenas reproduzir a densidade do estado fundamental, todavia deve também minimizar a energia levando a energia do estado fundamental. Vemos isso esquematicamente na figura 2.1.

Entretanto até aqui não conhecemos uma expressão que tornar possível encontrar esse funcional universal em termos da densidade eletrônica do sistema de partículas interagentes. Esse problema foi resolvido com o *Ansatz* de Kohn-Sham.

2.2.3 As Equações de Kohn-Sham

Até aqui vimos que, utilizando os teoremas de HK minimizamos a energia total em relação a funções de onda, que a partir daqui a chamaremos de orbitais, com o propósito de obter os orbitais que dão origem à energia do estado fundamental. Contudo nada foi dito como encontrar o funcional universal em termo da densidade de um sistema de partículas interagentes. A resposta para esse problema foi publicada por Walter Kohn e Lu Jeu Sham em 1965 no seminal trabalho *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, onde propuseram que a densidade eletrônica de um sistema de partículas interagentes seria a mesma de um sistema de partículas não interagentes, ou seja, deveria existir um sistema auxiliar de elétrons não interagentes sujeitos a um potencial efetivo $\hat{v}_s(\vec{r})$, cuja densidade eletrônica para o estado fundamental é igual a densidade eletrônica do sistema de partículas interagentes nas mesmas condições [98]. Essa sacada ficou conhecida como o *ansatz* de Kohn-Sham. Com isso toda a dificuldade no tratamento da interação entre as

partículas ficam incorporadas no que chamamos de funcional de troca e correlação.

A construção desse sistema auxiliar é baseada em duas hipóteses: **(I)**. A densidade exata do estado fundamental também pode ser representada pela densidade referente ao estado fundamental de um sistema auxiliar constituído de partículas não interagentes. **(II)**. O hamiltoniano associado ao sistema auxiliar é escolhido de maneira a ter um potencial local efetivo $V_{eff}^\sigma(\vec{r})$ agindo no elétron de spin σ no ponto do espaço descrito por \vec{r} [101].

Diante dessas hipóteses, temos o seguinte hamiltoniano auxiliar:

$$\hat{H}_{KS}^\sigma = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{\mathbb{H}}_i^{KS} = \hat{T}_s(\vec{r}) + \hat{V}_s^\sigma(\vec{r}), \quad (2.34)$$

ou ainda, ocultando, por conveniência, a notação referente ao spin, temos:

$$\hat{H}_{KS} = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{\mathbb{H}}_i^{KS} = \hat{T}_s(\vec{r}) + \hat{V}_s(\vec{r}), \quad (2.35)$$

onde,

$$\hat{\mathbb{H}}_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \hat{v}_s(\vec{r}) \quad (2.36)$$

é o Hamiltoniano para cada elétron de Kohn-Sham independente. Até este ponto, a forma de $\hat{V}_s(\vec{r})$ ainda não é especificada, contudo podemos escrever um potencial associado a cada elétron independente, logo, vamos considerar que a expressão:

$$\hat{V}_s(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{v}_s(\vec{r}) = N_e \hat{v}_s(\vec{r}). \quad (2.37)$$

Para um sistema contendo N_e elétrons não interagentes (ou independentes) que obedece ao hamiltoniano descrito na equação 2.34, o estado fundamental tem um elétron em cada um dos N orbitais $\phi_i(\vec{r})$ com o menor autoenergia descrita por ϵ_i . A densidade do sistema auxiliar é dada pela soma dos quadrado dos orbitais, ou seja,

$$\eta(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \eta(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^\sigma(\vec{r})|^2. \quad (2.38)$$

Esses orbitais são chamados de orbitais de Kohn-Sham e são inicialmente completamente não especificados da mesma maneira que nos orbitais do determinante de Slater no formalismo de Hartree-Fock [95]. A forma acima não pode realmente ser considerada uma aproximação.

Simplesmente diz que, o sistema auxiliar de orbitais de partículas únicas têm a mesma densidade no estado fundamental do sistema real.

Entretanto, existem complicações para o termo da energia cinética. Devido o operador de energia cinética conter uma derivada, não há como escrevê-lo em termos da densidade, pois é impossível coletar a função de onda e seu conjugado com uma única norma quadrada. Contudo, a energia cinética do sistema de partículas independentes pode ser expressa da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
T_s &= \sum_{\sigma} \langle \phi_i^{\sigma} | \hat{T}_s | \phi_i^{\sigma} \rangle, \\
&= \sum_{\sigma} \left\langle \phi_i^{\sigma} \left| -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \right| \phi_i^{\sigma} \right\rangle \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} \langle \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) | \nabla^2 | \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) \rangle, \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} \int d\vec{r} |\nabla \phi_i^{\sigma}(\vec{r})|^2,
\end{aligned} \tag{2.39}$$

em que ϕ é a função de onda total do sistema auxiliar.

Entretanto, ao escrever a densidade como na equação 2.38, isso sugere que reescrevamos a energia cinética como a soma das energias cinéticas dos orbitais de Kohn-Sham. No entanto, é claro que isso não será igual à energia cinética do sistema real de muitas partículas. Mais um vez, expressamos a energia cinética como a energia cinética de partícula única mais uma correção

$$T = -\frac{1}{2} \sum_n^{N_e} \int d\vec{r} \phi_n^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_n(\vec{r}) + \Delta T \tag{2.40}$$

Neste ponto, para reescrever o funcional de HK em termos da energia do sistema auxiliar, Kohn e Sham definiram um funcional para a energia cinética do sistema auxiliar, e que

$$E_H[\eta] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\eta(\vec{r})\eta(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \tag{2.41}$$

será a energia que descreve as interações coulombianas do sistema auxiliar em função da densidade $\eta(\vec{r})$.

Para escrevermos uma expressão para a energia de Kohn-Sham, ou seja, a associada ao problema de muitos corpos não interagentes, basta adicionarmos algumas correções para o

termo de troca e correlação.

$$E_{KS}[\eta] = T_s[\eta] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})\eta(\vec{r}) + E_H[\eta] + E_{xc}[\eta]. \quad (2.42)$$

Vale salientar que neste momento $V_{ext}(\vec{r})$ é o potencial externo devido aos núcleos e a qualquer campo externo. Além disso, como mencionado anteriormente, todos os efeitos de troca e correlação são combinados no termo da energia de troca e correlação, E_{xc} . Para prosseguir vamos subtrair da expressão da energia para um sistema interagente obtida por HK, dada na expressão 2.31, a expressão obtida por KS para um sistema não interagente, dada na expressão 2.42, temos:

$$E_{HK}[\eta] - E_{KS}[\eta] = F_{HK}[\eta] - (T_s[\eta] + E_H[\eta] + E_{xc}[\eta]), \quad (2.43)$$

como $E_{HK}[\eta] = E_{KS}[\eta]$, já que para E_{xc} perfeito ambos descrevem a energia do mesmo sistema, segue-se que

$$0 = F_{HK}[\eta] - (T_s[\eta] + E_H[\eta] + E_{xc}[\eta]), \quad (2.44)$$

isolando o termo da energia de troca e correlação, obtemos:

$$E_{xc}[\eta] = F_{HK}[\eta] - (T_s[\eta] + E_H[\eta]), \quad (2.45)$$

ou ainda, explicitando os termos, temos

$$E_{xc}[\eta] = T[\eta] + V_{int}[\eta] - (T_s[\eta] + E_H[\eta]), \quad (2.46)$$

Finalmente, reorganizando os termos da equação 2.46

$$E_{xc}[\eta] = \underbrace{T[\eta] - T_s[\eta]}_{\Delta T} + \underbrace{V_{int}[\eta] - E_H[\eta]}_{\Delta E_H} = \Delta T + \Delta E_H, \quad (2.47)$$

que é o funcional de troca-correlação.

Podemos afirmar que E_{xc} é funcional da densidade observando a equação 2.47, pois os entes que compõem o lado direito da equação são funcionais da densidade, η . Além disso, a equação 2.47 nos mostra que o funcional de troca e correlação é justamente a diferença da energia cinética e o potencial interno² de um sistema de partículas interagentes, sistema

² Note que quando tratamos da energia interna do sistema já denotamos por E_{ee} e E_H , ambos são equivalentes.

real, para um de partículas não interagentes, ou, relembrando a nomenclatura, um sistema auxiliar.

A solução para esse sistema auxiliar pode ser encontrada minimizando o funcional da energia, E_{KS} , a respeito da densidade, $\eta(\vec{r}, \sigma)$. Logo, aplicando o princípio variacional, temos:

$$\bar{E}_{KS} = E_{KS} - \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i^{\sigma} \left\{ \int d\vec{r} \phi_i^{\sigma*}(\vec{r}) \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) - 1 \right\}, \quad (2.48)$$

onde ϵ_i^{σ} é um multiplicador de Lagrange, \bar{E}_{KS} é a energia mínima e o termo entre chaves é um vínculo a ser satisfeito - ver apêndice C. Além disso, também devemos impor que a condição de ortonormalidade das funções deve ser satisfeita, logo:

$$\langle \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) | \phi_j^{\sigma'}(\vec{r}) \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \quad (2.49)$$

Conforme o teorema variacional, ao variarmos $E[\eta]$, obedecendo o vínculo que a carga total do sistema seja N_e . Além disso, assim como a diferenciação regular, podemos empregar a regra da cadeia para as derivadas funcionais.

$$\begin{aligned} \frac{\delta \bar{E}_{KS}[\eta]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} &= \frac{\delta E_{KS}[\eta]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} - \frac{\delta}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i^{\sigma} \left\{ \int d\vec{r} \phi_i^{\sigma*}(\vec{r}) \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) - 1 \right\}, \\ &= \frac{\delta E_{KS}[\eta]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} - \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i^{\sigma} \left\{ \frac{\delta}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \int d\vec{r} \phi_i^{\sigma*}(\vec{r}) \phi_i^{\sigma}(\vec{r}) - 1 \right\}, \\ &= \frac{\delta E_{KS}[\eta]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} - \left\{ \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} \epsilon_i^{\sigma} \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \phi_j^{\sigma'}(\vec{r}) \right\}, \\ &= \frac{\delta E_{KS}[\eta]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} - \epsilon_i^{\sigma} \phi_i^{\sigma}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.50)$$

Agora, substituindo a forma explícita de KS:

$$\frac{\delta \bar{E}_{KS}[\eta]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\eta]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} + \frac{\delta}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \left\{ \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \eta(\vec{r}, \sigma) + E_H[\eta] + E_{xc}[\eta] \right\} - \epsilon_i^{\sigma} \phi_i^{\sigma}(\vec{r}), \quad (2.51)$$

usando a regra da cadeia no segundo termo do lado esquerdo da equação 2.51, obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \bar{E}_{KS}[\eta]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} &= \frac{\delta T_s[\eta]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \\ &+ \frac{\delta}{\delta \eta(\vec{r}, \sigma)} \left\{ \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \eta(\vec{r}, \sigma) + E_H[\eta] + E_{xc}[\eta] \right\} \frac{\delta \eta(\vec{r}, \sigma)}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} - \epsilon_i^{\sigma} \phi_i^{\sigma}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.52)$$

Na condição de extremo temos que:

$$\frac{\delta \bar{E}_{KS}[\eta]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = 0, \quad (2.53)$$

o equivalente a escrever que,

$$0 = \frac{\delta T_s[\eta]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} + \frac{\delta}{\delta \eta(\vec{r}, \sigma)} \left\{ \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) \eta(\vec{r}, \sigma) + E_H[\eta] + E_{xc}[\eta] \right\} \frac{\delta \eta(\vec{r}, \sigma)}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} - \epsilon_i^\sigma \phi_i^\sigma(\vec{r}). \quad (2.54)$$

Por sua vez, é conveniente, calcular os termos da energia cinética e da densidade separadamente, são eles:

$$\begin{aligned} \frac{\delta T_s[\eta]}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} &= \frac{\delta}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{j=1}^{N_e} \langle \phi_j^\sigma(\vec{r}) | \nabla^2 | \phi_j^\sigma(\vec{r}) \rangle \right\}, \\ &= \frac{\delta}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{\sigma'} \sum_{j=1}^{N_e} \int d\vec{r}' \phi_j^{\sigma'*}(\vec{r}') \nabla^2 \phi_j^{\sigma'}(\vec{r}') \right\}, \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\sigma'} \sum_{j=1}^{N_e} \int d\vec{r}' \frac{\phi_j^{\sigma'*}(\vec{r}')}{\phi_i^{\sigma'*}(\vec{r}')} \nabla^2 \phi_j^{\sigma'}(\vec{r}'), \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\sigma'} \sum_{j=1}^{N_e} \int d\vec{r}' \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \delta(\vec{r}' - \vec{r}') \nabla^2 \phi_j^{\sigma'}(\vec{r}'), \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{\sigma'} \sum_{j=1}^{N_e} \int d\vec{r}' \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \nabla^2 \phi_j^{\sigma'}(\vec{r}'), \\ &= -\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_j^{\sigma'}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.55)$$

e,

$$\begin{aligned} \frac{\delta \eta(\vec{r}, \sigma)}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} &= \frac{\delta}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \left\{ \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^\sigma(\vec{r})|^2 \right\}, \\ &= \frac{\delta}{\delta \phi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \left\{ \sum_{\sigma'} \sum_{j=1}^{N_e} \phi_j^{\sigma'*}(\vec{r}) \phi_j^{\sigma'}(\vec{r}) \right\}, \\ &= \sum_{\sigma'} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{\phi_j^{\sigma'*}(\vec{r})}{\phi_i^{\sigma'*}(\vec{r})} \phi_j^{\sigma'}(\vec{r}), \\ &= \sum_{\sigma'} \sum_{j=1}^{N_e} \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \phi_j^{\sigma'}(\vec{r}), \\ &= \phi_i^\sigma(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.56)$$

respectivamente.

Substituindo as equações 2.55 e 2.56 na equação 2.54, obtemos:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i^\sigma(\vec{r}) + \frac{\delta}{\delta\eta(\vec{r},\sigma)} \left\{ \int d\vec{r}V_{ext}(\vec{r})\eta(\vec{r},\sigma) + E_H[\eta] + E_{xc}[\eta] \right\} \phi_i^\sigma(\vec{r}) \\ - \epsilon_i^\sigma\phi_i^\sigma(\vec{r}) = 0, \end{aligned} \quad (2.57)$$

podemos entrar com a derivada funcional da seguinte forma

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i^\sigma(\vec{r}) + \left\{ \frac{\delta}{\delta\eta(\vec{r},\sigma)} \int d\vec{r}V_{ext}(\vec{r})\eta(\vec{r},\sigma) + \frac{E_H[\eta]}{\delta\eta(\vec{r},\sigma)} + \frac{E_{xc}[\eta]}{\delta\eta(\vec{r},\sigma)} \right\} \phi_i^\sigma(\vec{r}) \\ - \epsilon_i^\sigma\phi_i^\sigma(\vec{r}) = 0, \end{aligned} \quad (2.58)$$

por fim,

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i^\sigma(\vec{r}) + \left\{ V_{ext}(\vec{r}) + \frac{E_H[\eta]}{\delta\eta(\vec{r},\sigma)} + \frac{E_{xc}[\eta]}{\delta\eta(\vec{r},\sigma)} \right\} \phi_i^\sigma(\vec{r}) = \epsilon_i^\sigma\phi_i^\sigma(\vec{r}). \quad (2.59)$$

Identificando os termos e reescrevendo a equação 2.59 de uma maneira mais enxuta, ocultando a notação referente ao spin, segue-se que

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\vec{r}) + \underbrace{\left[V_{ext}(\vec{r}) + \underbrace{\frac{E_H[\eta]}{\delta\eta(\vec{r},\sigma)}}_{V_H} + \underbrace{\frac{E_{xc}[\eta]}{\delta\eta(\vec{r},\sigma)}}_{V_{xc}} \right]}_{V_{eff}} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.60)$$

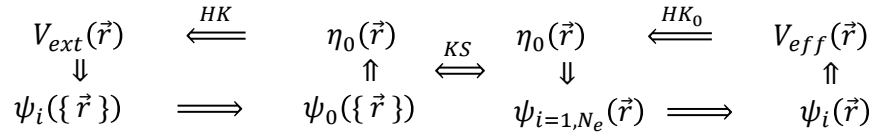
A equação 2.60 é de fato um sistema de equações, que quando resolvido simultaneamente representa o sistema de muitas partículas em termos de orbitais de partícula única. Cada uma dessas equações se assemelha a equação de Schrödinger.

$$\hat{H}_{KS}\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.61)$$

$$[T_s + V_{eff}]\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.62)$$

com a importante diferença que V_{eff} , que definimos como a soma dos termos V_H , V_{xc} e V_{ext} , depende da densidade e indiretamente dos orbitais. Como resultado, temos a situação incomum de que qualquer mudança nos orbitais afeta também o potencial do qual eles dependem. Essa característica de ovo ou galinha é resolvida resolvendo o sistema de equações de KS de maneira auto-consistente. Isso está esquematizado na figura 2.2.

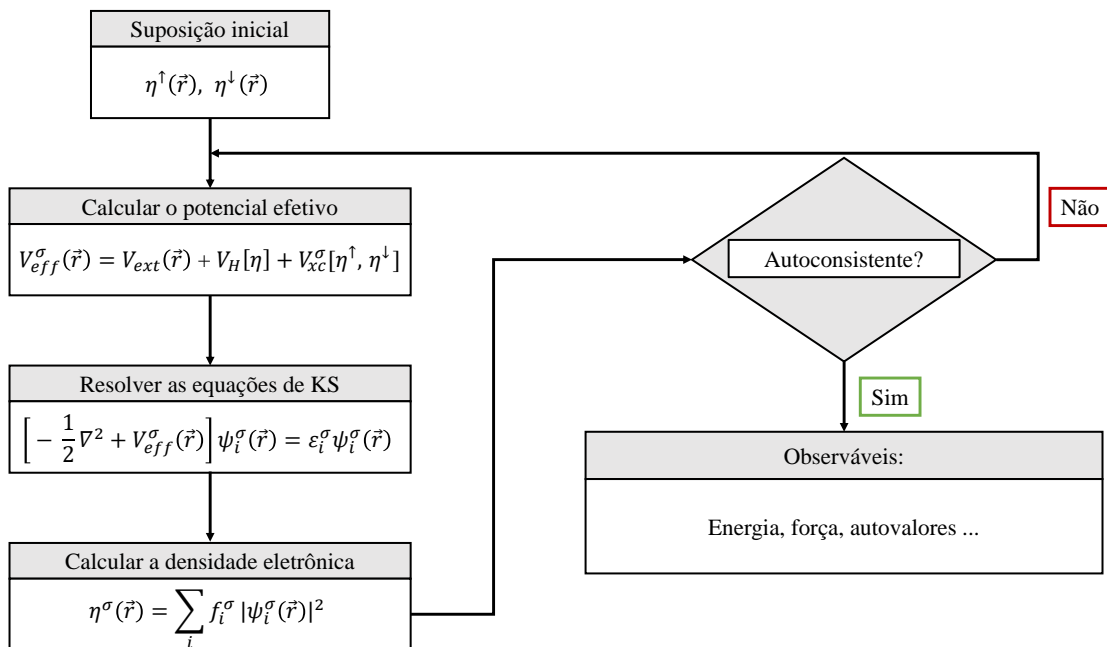
Figura 2.2: Representação esquemática do *ansatz* de Kohn-Sham. A notação HK_0 indica o teorema de Hohenberg-Kohn aplicado ao problema não interagente. As setas rotuladas com KS fornece a conexão entre ambos os sistemas de muitos corpos não interagente. Fonte: adaptado de [103].



Solução autoconsistente da equação de Kohn-Sham

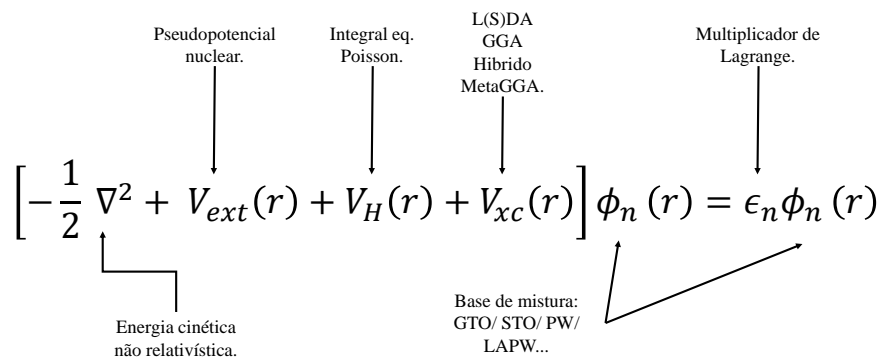
As equações de Kohn-Sham têm a forma de uma equação de Schrödinger de partículas únicas, com a diferença de que o potencial operador potencial, que produz os orbitais que determinam a densidade, depende da própria densidade. O sistema Kohn-Sham deve então ser resolvido de forma autoconsistente. Isso significa que, tendo como entrada uma densidade inicial, uma nova densidade é encontrada. Essa nova densidade é então alimentada no sistema de equações que produz uma densidade de saída e assim por diante [103].

Figura 2.3: Representação esquemática do algoritmo auto-consistente usado para a obtenção das equações de Kohn-Sham, bem como os observáveis físicos resultantes de sua resolução. Fonte: figura adaptada do artigo: octopus: a tool for the application of time-dependent density functional theory [105].



Entretanto, essa abordagem simplista geralmente resulta em más propriedades de convergência, mas é primordial para entendermos a essência da DFT. Na prática existem algumas escolhas há serem feitas em um cálculo de Kohn-Sham, como podemos ver na figura 2.4. O tratamento pode ser não relativista (baseado na equação de Schrödinger), escalar relativista (usando o operador de energia cinética relativística e outras correções relativísticas simples, mas sem acoplamento de spin-órbita) ou relativístico (usando a equação de Dirac, que inclui também acoplamento spin-órbita). Os elétrons do núcleo podem ser tratados explicitamente ou incorporados, juntamente com V_{ext} , em um pseudopotencial. O potencial Hartree pode ser obtido integrando a densidade de carga ou resolvendo a equação diferencial de Poisson. Além disso, existem muitas opções para o potencial V_{xc} , como a aproximação do gradiente generalizado que veremos a seguir. Os autovalores podem ser considerados meros multiplicadores de Lagrange ou interpretados como aproximações de ordem zero ao espectro de energia real. As autofunções podem ser igualmente consideradas como funções auxiliares geradoras da densidade ou interpretadas como aproximações de ordem zero às funções de onda de quase partículas. A solução da equação KS pode prosseguir em uma rede numérica ou pela expansão das autofunções nas funções de base. Existem muitos tipos de funções de base adequadas [106]. Para cada novo problema, uma combinação adequada de escolhas deve ser feita, e todas as possibilidades continuam a ser úteis e a serem ativamente exploradas em física e química. Contudo, nos contentaremos apenas com esse breve comentário.

Figura 2.4: Representação esquemática do algoritmo auto-consistente usado para a obtenção das equações de Kohn-Sham, bem como os observáveis físicos resultantes de sua resolução. Fonte: figura adaptada do artigo: A bird's-eye view of density-functional theory [106].



2.2.4 Funcional de troca-correlação

Podemos dizer que até aqui a DFT é uma técnica de primeiros princípios. Entretanto para encontrarmos o potencial efetivo $V_{eff}(\vec{r})$ é necessário conhecermos o funcional de troca-correlação, e este não possui uma forma explicitada. Então é necessário fazer uma escolha *a priori* desse funcional de troca-correlação, E_{xc} . Para isso existem algumas aproximações, dentre elas a aproximação do gradiente generalizado (do inglês, **G**eneralization **G**radient **A**pproximation - GGA).

A GGA foi reportada no ano de 1996 por John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof no artigo intitulado: *Generalized Gradient Approximation Made Simple* [107], e é usada quando a densidade do sistema não é uniforme, com isso uma aproximação da densidade local (do inglês, **L**ocal **D**ensity **A**pproximation - LDA) ou até mesmo a LSDA, não seriam suficiente para descrever bem o sistema. Em sistema reais é justamente isso que ocorre. Com isso, para conhecermos a densidade em um ponto \vec{r} podemos fazer uma expansão generalizada da densidade em termos do gradiente conforme veremos a seguir:

$$E_{xc}^{GGA}[\eta^\uparrow, \eta^\downarrow] = \int f_{xc}[\eta^\uparrow(\vec{r}), \eta^\downarrow(\vec{r}), \vec{\nabla}\eta^\uparrow(\vec{r}), \vec{\nabla}\eta^\downarrow(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.63)$$

onde η^\uparrow e η^\downarrow são as densidades de elétrons com *spin up* e *down*, respectivamente³.

Podemos dividir as parcelas de troca e correlação da seguinte maneira:

$$E_{xc}^{GGA}[\eta^\uparrow, \eta^\downarrow] = E_x^{GGA}[\eta^\uparrow, \eta^\downarrow] + E_c^{GGA}[\eta^\uparrow, \eta^\downarrow], \quad (2.64)$$

onde

$$E_x^{GGA}[\eta^\uparrow, \eta^\downarrow] = E_x^{LSDA}[\eta^\uparrow, \eta^\downarrow] - \sum_\sigma \int f_x(s_\sigma) \eta_\sigma^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.65)$$

sendo s_σ uma medida que descreve a inomogeneidade do sistema eletrônico.

A parametrização mais conhecida para essa aproximação é a PBE, que recebe essa sigla em homenagem a seus desenvolvedores, são eles: **P**erdew, **B**urke e **E**rnzerhof. Nesta, a função $f_x \equiv f_x^{PBE}$ é obtida de forma não-empírica.

$$f_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (2.66)$$

³Adiante usamos a notação para os *spins* α e β , para os *spins up* e *down*, respectivamente

onde

$$s = \frac{|\vec{\nabla}\eta(\vec{r})|}{2k_F\eta(\vec{r})},$$

e

$$k_F = (3\pi^2\eta(\vec{r}))^{\frac{1}{3}},$$

sendo que os valores dos parâmetros são $\kappa = 0,804$ e $\mu = 0,21951$.

Já o funcional de correlação pode ser escrito como:

$$E_c^{GGA-PBE}[\eta^\uparrow, \eta^\downarrow] = \int \left(\epsilon_c^{hom}(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, t_s) \right) \eta(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.67)$$

onde

$$\zeta = \frac{\eta^\uparrow(\vec{r}) - \eta^\downarrow(\vec{r})}{\eta(\vec{r})},$$

representa a polarização relativa dos *spins*;

$$t_s = \frac{|\vec{\nabla}\eta(\vec{r})|}{2\phi(\zeta)k_s\eta(\vec{r})},$$

é o gradiente adimensional da densidade eletrônica;

$$\phi(\zeta) = \frac{1}{2} \left[(1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}} \right]$$

é o fator de escala dos *spins*;

$$k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}}$$

é o número de onda de Thomas-Fermi;

$$H^{PBE}(r_s, \zeta, t_s) = \gamma\phi^3(\zeta) \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At_s^2}{1 + At_s^2 + A^2 t_s^4} \right) \right]$$

é uma função de correção para o gradiente da densidade, sendo

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(- \frac{\epsilon_c^{hom}[\eta]}{\gamma\phi^3(\zeta)} \right) - 1 \right]^{-1}$$

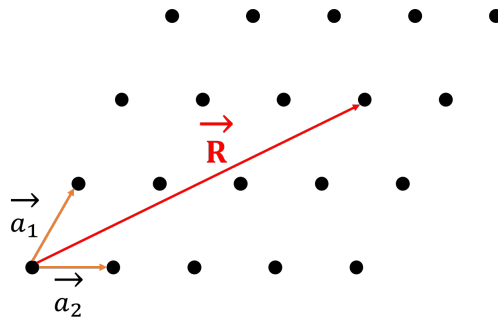
que contém os parâmetros $\beta=0,066725$ e $\gamma=0,031091$, todos em unidades atômicas de Hartree.

2.3 Conceitos Fundamentais de Estado Sólido

2.3.1 Periodicidade e cristais

Um sistema periódico é um sistema de infinitos pontos dispostos de maneira organizada em todo o espaço, constituindo o que chamamos de rede de *Bravais*. Uma rede desse tipo é formada por vetores não coplanares, onde qualquer ponto da rede parecem ser exatamente os mesmos ao ser visto de qualquer outro ponto pertencente a rede [108]. Dentre esses pontos, podemos separar um conjunto mínimo para formar um sólido geométrico que se repete periodicamente no espaço. Logo, podemos, então, definir o que chamamos de cristal, como repetições periódicas de um conjunto de núcleos no espaço, e é completamente especificado pela posições dos núcleos, conhecidas como a base em uma célula unitária e o vetor translação correspondente [109]. Vemos representado na figura 2.5 um rede bidimensional.

Figura 2.5: Representação de uma rede bidimensional, com ênfase nos vetores primitivos e no vetor translação \vec{R} . Fonte: própria.



Podemos escrever um vetor translação geral para uma rede periódica da seguinte forma

$$\vec{R} = \sum_i n_i \vec{a}_i \quad n_i \in \mathbb{Z} \quad e \quad i \in \mathbb{Z}_+, \quad (2.68)$$

para uma rede tridimensional a equação 2.68, torna-se:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \quad (2.69)$$

onde os vetores \vec{a}_i são os chamados vetores primitivos.

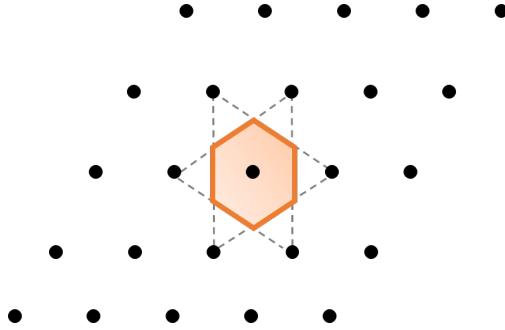
Além disso, podemos definir melhor o conceito de célula unitária como sendo a uma parcela que através da repetição de operações de translação cabíveis preencher todo o espaço.

Quando essa célula é o paralelepípedo, definido pelos vetores \vec{a}_i , com o menor volume, ela receberá o nome de célula primitiva. Neste caso podemos expressar o volume como:

$$\Omega_C = |\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3|. \quad (2.70)$$

A forma mais comum de determinar a célula primitiva é através da distância média de um elemento qualquer, posicionado no centro da célula, até seus primeiros vizinhos. O volume definido dessa forma é o que chamados de célula de Wigner-Seitz, representada na figura 2.6. A base associada a célula primitiva é chamada de base primitiva, e esta tem menos quantidade de átomos de todas as bases [109].

Figura 2.6: Representação da célula de Wigner-Seitz, onde podemos ver os planos seccionando os primeiros vizinhos. Fonte: própria.



Espaço recíproco

Os sólidos são obviamente materiais finitos com superfícies limitantes. No entanto, para fins práticos, os tratamos como sistemas infinitos que satisfazem condições de contorno específicas, que impõem periodicidade em todas as três dimensões,

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + N_1\vec{a}_1) = \Psi(\vec{r} + N_2\vec{a}_2) = \Psi(\vec{r} + N_3\vec{a}_3) \quad (2.71)$$

onde N_i é o número de células unitárias em cada uma das três direções ao longo dos vetores da rede, além disso, são todos números inteiros da ordem de $N^{1/3}$, sendo o produto $N = N_1N_2N_3$ o número total de células primitivas no cristal. Tais condições de contorno são referidos como condições de contorno de Born-von Karman [95]. Generalizando essa condição, temos

$$\Psi(\vec{r} + N_i\vec{a}_i) = \Psi(\vec{r}), \quad i \in \mathbb{Z}_+ \quad (2.72)$$

A periodicidade de longo alcance descrita acima não é o único tipo de periodicidade que temos em um cristal. O cristal tem outra simetria em escala muito menor, a saber, os vetores de rede. Qualquer função definida para um cristal, como a densidade eletrônica, está fadada a ser periódica, repetindo-se com os mesmos vetores de translação que aqueles que abrangem a rede [108]. Portanto,

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.73)$$

onde $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ é o nosso conhecido, vetor translação.

Tais funções periódicas se prestam facilmente à transformadas de Fourier. Sob certas condições, torna-se mais vantajoso lidar com as componentes de Fourier de tais sistemas, em vez de lidar com eles no espaço real [109]. A transformada de Fourier é convencionalmente definida como:

$$f(\vec{k}) = \Omega_c^{-1} \int_{\Omega_c} d\vec{r} f(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.74)$$

onde Ω_c é o volume do cristal. As condições de Born-von Karman estabelecem restrições no vetor de onda permitido, \vec{k} , que podemos usar ao determinar as componentes de Fourier. Isto pode ser facilmente visto adicionando um vetor translação, $N_i\vec{a}_i$ para \vec{r} na equação 2.71 e fazendo uso da equação 2.74,

$$\begin{aligned} f(\vec{k}) &= \Omega_c^{-1} \int_{\Omega_c} d\vec{r} f(\vec{r} + N_1\vec{a}_1) \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r} + N_1\vec{a}_1)] \\ &= \Omega_c^{-1} \exp[i\vec{k} \cdot (N_1\vec{a}_1)] \int_{\Omega_c} d\vec{r} f(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \end{aligned} \quad (2.75)$$

comparando as equações 2.74 e 2.75, vemos que $\exp[i\vec{k} \cdot (N_1\vec{a}_1)] = 1$. O mesmo argumento pode ser aplicado aos vetores de rede restantes, produzindo a seguinte restrição dos vetores de onda, \vec{k} :

$$\vec{k} \cdot \vec{a}_1 = \frac{2\pi n_i}{N_i}, \quad n_i = 0, 1, 2, \dots, N_{i-1} \quad (2.76)$$

Temos, portanto, a situação familiar de que a periodicidade faz com que os vetores de ondas sejam quantizados. Em seguida, fazemos uso da periodicidade na escala dos parâmetros de rede. Para uma função ter esse tipo de periodicidade, a equação 2.74 pode ser

reescrita como

$$\begin{aligned}
 f(\vec{k}) &= \sum_{n_i} \Omega_{cel}^{-1} \int_{\Omega_{cel}} d\vec{r} f[\vec{r} + \vec{R}(n_1, n_2, n_3)] \exp \{i\vec{k} \cdot [\vec{r} + \vec{R}(n_1, n_2, n_3)]\} \\
 &= N_{cel}^{-1} \prod_i \sum_{n_i} \exp [i\vec{k} \cdot (n_i \vec{a}_i)] \Omega_{cel}^{-1} \int_{\Omega_{cel}} d\vec{r} f(\vec{r}) \exp (i\vec{k} \cdot \vec{r}) \\
 &= N_{cel}^{-1} \sum_{n_i} \exp \{i\vec{k} \cdot [\vec{r} + \vec{R}(n_1, n_2, n_3)]\} \Omega_{cel}^{-1} \int_{\Omega_{cel}} d\vec{r} f(\vec{r}) \exp (i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.77)
 \end{aligned}$$

onde fizemos uso do fato de que a integral sob o volume do cristal pode ser dividida em integrais de cristais idênticos. Considerando uma das somas sobre $\{n_i\}$:

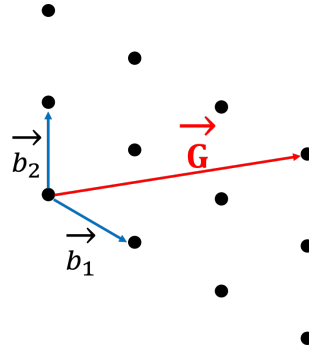
$$\sum_{n_i=0}^{N_i-1} (e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_i})^{n_i} = \frac{1 - e^{\frac{2\pi m_i N_i}{N_i}}}{1 - e^{\frac{2\pi m_i}{N_i}}}, \quad m_i \in \mathbb{Z} \quad (2.78)$$

da equação 2.71 e o uso de uma série geométrica a equação 2.78 zera para todos os termos exceto quando

$$e^{\vec{k} \cdot \vec{a}_i} = 1 \quad \implies \quad \vec{k} \cdot \vec{a}_i = 2\pi m; \quad m \in \mathbb{Z}. \quad (2.79)$$

Assim, a periodicidade nesta pequena escala implica uma nova regra para os números de onda permitidos, \vec{k} . O espaço estendido pelo conjunto discreto permitido $\{\vec{k}\}$ que satisfaz a equação 2.78 é chamada de rede recíproca. Eles são referidos como uma rede porque, assim como os vetores da rede, eles definem um conjunto regular de átomos com uma periodicidade bem definida, vemos uma representação dessa nova rede na figura 2.7.

Figura 2.7: Representação da rede recíproca com ênfase nos vetores que a constituem. Fonte: própria.



Qualquer ponto na rede recíproca pode ser expresso em termos de um conjunto mínimo de $\vec{k}'s$ que são definido por

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (2.80)$$

Um ponto arbitrário na rede é então dado por

$$\vec{G}(m_1, m_2, m_3) = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3, \quad (2.81)$$

que pode ser expresso pelo conjunto de vetores da rede recíproca em termos dos vetores da base, tal que

$$\vec{G} = \sum_i m_i \vec{b}_i, \quad m_i \in \mathbb{Z} \quad e \quad i \in \mathbb{Z}_+. \quad (2.82)$$

Precisamos determinar os vetores \vec{k} , para isso vamos determinar os eixos da rede recíproca. Uma rede recíproca associada a rede Bravais pode ser definida por um conjunto de vetores $\{\vec{G}\}$, que satisfazem a condição

$$\vec{G} \cdot \vec{a}_i = 2\pi m_i, \quad m_i \in \mathbb{Z} \quad e \quad i \in \mathbb{Z}_+ \quad (2.83)$$

onde os \vec{G} são os vetores de translação da rede recíproca. Uma maneira de satisfazer a equação 2.80 é construir os \vec{b}_i 's tal que obedecem

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)} \quad (2.84)$$

note que, o termo no denominador é numericamente igual ao volume da célula unitária no espaço real. Explicitando, vamos escrever os vetores da rede recíproca como:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}; \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}. \quad (2.85)$$

Agora, por sua vez, é possível reescrever a equação 2.74 para validar $\{\vec{G}\}$ como definido na equação 2.81, temos:

$$\begin{aligned} f(\vec{G}) &= N_{cel}^{-1} \prod_i \sum_{n_i} \Omega_{cel}^{-1} \int_{\Omega_{cel}} d\vec{r} f(\vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \\ &= \Omega_{cel}^{-1} \int_{\Omega_{cel}} d\vec{r} f(\vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}), \end{aligned} \quad (2.86)$$

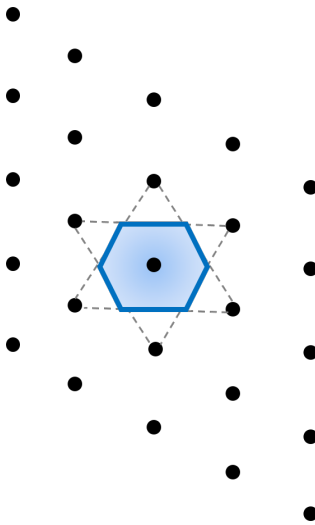
note que, na passagem da primeira para segunda linha da equação 2.86 usamos o fato que $\prod_i \sum_{n_i} \rightarrow N_1 \times N_2 \times N_3 = N_{cel}$.

Dessa equação, percebe-se facilmente que há certa periodicidade também no espaço recíproco, ou seja,

$$f_{\vec{G}} = f(\vec{G}) = f(\vec{G} + m_i \vec{b}_i) \quad (2.87)$$

assim, análogo a rede de Bravais, também podemos construir a célula unitária da rede recíproca. Onde o equivalente a célula de Wigner-Seitz é a primeira zona de Brillouin (ZB), representada na figura 2.8. Essa célula unitária já é amplamente usada na literatura e é definida pela área cercada pelos planos que são bissetores perpendiculares dos vetores desde a origem até os pontos da rede recíproca.

Figura 2.8: Representação da primeira zona de Brillouin em uma rede bidimensional. Fonte: própria.



Os pontos \vec{k} localizados na superfície da primeira zona de Brillouin devem satisfazer a condição de Bragg [109]

$$k^2 = (\vec{k} + \vec{G})^2. \quad (2.88)$$

como \vec{G} é o vetor de translação arbitrário da rede recíproca, os vetores \vec{k} e \vec{k}' são equivalentes quando

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}. \quad (2.89)$$

Segue-se a igualdade

$$\begin{aligned} \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{R}) &= \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{R}], \\ &= \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{R}), \\ &= \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \exp(2N_i\pi i) \xrightarrow{1}, \\ &= \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}). \end{aligned} \quad (2.90)$$

para todo \vec{R} e N_i inteiro. O que mostra que \vec{k} e $\vec{k} + \vec{G}$ são equivalentes e produzem os mesmos caracteres. E, substituído a equação 2.87 em 2.72, encontramos que

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + N_i \vec{a}_i) = \exp(i N_i \vec{G} \cdot \vec{a}_i) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad i = 1, 2, 3, \quad (2.91)$$

consequência do fato já mostrado que

$$\exp(i N_i \vec{G} \cdot \vec{a}_i) = 1, \quad i = 1, 2, 3, \quad (2.92)$$

quando \vec{G} tem a forma da equação 2.81 é necessário que

$$\exp(2\pi i N_i a_i) = 1, \quad i = 1, 2, 3, \quad (2.93)$$

consequentemente, obtemos os vetores de onda de Bloch permitidos:

$$\vec{G} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{b}_i, \quad m_i \in \mathbb{Z}. \quad (2.94)$$

Da equação 2.94 vemos que o volume da primeira zona de Brillouin é justamente o volume do paralelepípedo de aresta \vec{b}_i/N_i :

$$\Delta \vec{G} = \frac{\vec{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\vec{b}_2}{N_2} \times \frac{\vec{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{N}. \quad (2.95)$$

2.3.2 Expansão em onda planas

Anteriormente, chegamos ao sistema de equações de KS, que precisa ser resolvido de forma autoconsistente. Em notação abreviada, o sistema KS pode ser escrita como

$$[\hat{T}_s + \hat{V}_{eff}] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.96)$$

onde \hat{T}_s é a energia cinética de cada partícula, V_{eff} é o potencial efetivo que contém as partes externa, Hartree e troca e correlação e ϕ_i e ϵ_i são os orbitais e autovalores de KS, respectivamente. Assim como no sistema de equações de HF, é muito difícil, se não impossível, resolver a equação acima no espaço real. Em vez disso, um método viável é expandir cada um dos orbitais de KS em uma base adequada, convertendo a equação do espaço real vista na equação 2.96 em uma equação matricial no espaço dos coeficientes [89]. Visto que uma matriz é muito mais fácil de resolver do que uma equação do espaço real.

Uma expansão em ondas planas dos orbitais de KS pode ser alcançada da seguinte maneira:

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} c_{i,\vec{q}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) \equiv \sum_{\vec{q}} c_{i,\vec{q}} |\vec{q}\rangle, \quad (2.97)$$

onde $c_{i,\vec{q}}$ são os coeficientes da expansão e a constante de normalização $\frac{1}{\sqrt{\Omega}}$ é escolhida de modo a satisfazer a definição de delta de Kronecker:

$$\langle \vec{q}' | \vec{q} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} \exp(-i\vec{q}' \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) = \delta_{\vec{q},\vec{q}'}. \quad (2.98)$$

Para converter a equação 2.96 em uma equação matricial, inserimos a equação 2.97 na equação 2.96, e multiplicamos pela esquerda por $\langle \vec{q}' |$ e integramos no espaço real

$$\sum_{\vec{q}} \langle \vec{q}' | \hat{H}_{eff} | \vec{q} \rangle c_{i,\vec{q}} = \epsilon_i \sum_{\vec{q}} \langle \vec{q}' | \vec{q} \rangle c_{i,\vec{q}} = \epsilon_i c_{i,\vec{q}'}. \quad (2.99)$$

Podemos escrever na seguinte forma:

$$\bar{H}C = \epsilon_i C \quad (2.100)$$

onde \bar{H} é o hamiltoniano na representação matricial e C é um vetor dos coeficientes. Na representação de ondas planas, o termo da energia cinética assume a forma diagonal extremamente simples:

$$\langle \vec{q}' | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \vec{q} \rangle = \frac{1}{2} |\vec{q}|^2 \delta_{\vec{q},\vec{q}'}. \quad (2.101)$$

Para a parte potencial do hamiltoniano efetivo, a transformada de Fourier é a maneira natural de proceder, pois a base da onda plana é essencialmente o mesmo objeto que as exponenciais usadas ao anotar as transformadas de operadores de Fourier.

O potencial efetivo, V_{eff} , tem a periodicidade da rede e, portanto, os únicos componentes permitidos de Fourier são aqueles com os vetores de onda do espaço recíproco do cristal. Temos assim,

$$V_{eff}(\vec{r}) = \sum_m V_{eff}(\vec{G}_m) \exp(i\vec{G}_m \cdot \vec{r}), \quad (2.102)$$

onde,

$$V_{eff}(\vec{G}_m) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V_{eff}(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.103)$$

e o índice m foi anexado ao vetor do espaço recíproco para facilitar a soma. Se agora inserimos a equação 2.103 na equação 2.99, temos:

$$\langle \vec{q}' | V_{eff} | \vec{q} \rangle = \sum_m \langle \vec{q}' | V_{eff}(\vec{G}_m) | \vec{q} \rangle \exp(i\vec{G}_m \cdot \vec{r}) \quad (2.104)$$

$$\begin{aligned} &\equiv \sum_m \langle \vec{q}' | V_{eff}(\vec{G}_m) | \vec{q} + \vec{G}_m \rangle \\ &= \sum_m V_{eff}(\vec{G}_m) \langle \vec{q}' | \vec{q} + \vec{G}_m \rangle \\ &= \sum_m V_{eff}(\vec{G}_m) \delta_{\vec{q}' - \vec{q}, \vec{G}_m}. \end{aligned} \quad (2.105)$$

Assim, os elementos da matriz do potencial efetivo são diferentes de zero para os vetores de onda que diferem por um vetor da rede recíproca. Para mudar completamente para a representação em termos de \vec{G}_m , nós fazemos as definições $\vec{q} = \vec{k} + \vec{G}_m$ e $\vec{q}' = \vec{k} + \vec{G}_{m'}$. Escrito dessa forma, \vec{q} e \vec{q}' diferem manifestamente por um vetor da rede recíproca. A soma sobre \vec{q} na equação 2.99 é então convertida em uma soma sobre m . Então, para um dado \vec{k} , a equação do tipo Schrödinger é dada por:

$$\sum_m \langle \vec{k} + \vec{G}_{m'} | \hat{H}_{eff} | \vec{k} + \vec{G}_m \rangle c_{i,m} = \epsilon_i c_{i,m}. \quad (2.106)$$

De acordo com o teorema de Bloch, a dependência de \vec{k} na equação 2.106 pode ser incorporada ao hamiltoniano do sistema:

$$\sum_m H_{m'm}(\vec{k}) c_{i,m}(\vec{k}) = \epsilon_i(\vec{k}) c_{i,m}(\vec{k}), \quad (2.107)$$

onde,

$$H_{m'm}(\vec{k}) = \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}_m|^2 \delta_{m'm} + V_{eff}(\vec{G}_m - \vec{G}_{m'}), \quad (2.108)$$

como o hamiltoniano agora é rotulado por \vec{k} , os coeficientes e energias também são rotulados por \vec{k} . Como visto na equação 2.108, o potencial efetivo depende da diferença entre dois vetores da rede recíproca. Isto segue diretamente da presença da delta de Kronecker em sua definição na equação 2.105. Em seguida, vejamos a representação em ondas planas para cada termo da energia total (que será útil mais tarde) e o potencial, um por um.

Termo de Hartree em ondas planas

Para encontrar a representação de Fourier do termo de Hartree, começamos expandindo as duas densidades na definição como uma soma de Fourier [95], temos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \iint d\vec{r}d\vec{r}' \frac{\eta(\vec{r})\eta(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{G},\vec{G}'} \iint d\vec{r}d\vec{r}' \frac{\eta(\vec{r})\eta(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{G}'\cdot\vec{r}'} \\ &= \pi\Omega \sum_{\vec{G}} \eta(\vec{G})\eta(-\vec{G}) \frac{e^{iGu} - e^{-iGu}}{G^2} \Big|_0^\infty \\ &= \pi\Omega \sum_{\vec{G}} \eta(\vec{G})\eta(-\vec{G}) \lim_{n \rightarrow 0} \frac{e^{iG(u+in)} - e^{-iG(u-in)}}{G^2} \Big|_0^\infty \end{aligned} \quad (2.109)$$

$$= 2\pi\Omega \sum_{\vec{G}} \eta(\vec{G})\eta(-\vec{G}), \quad (2.110)$$

onde um regulador foi empregado para obter a integral complexa⁴. Uma simplificação final vem do fato de que $\eta(\vec{r}) = \eta(-\nu\vec{r})$. Isso reflete nas componentes de Fourier de η da seguinte maneira:

$$\eta(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \eta(\vec{G}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}. \quad (2.111)$$

⁴O cálculo na integra para o termo de Hartree em ondas planas:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \iint d\vec{r}d\vec{r}' \frac{\eta(\vec{r})\eta(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{G},\vec{G}'} \iint d\vec{r}d\vec{r}' \frac{\eta(\vec{r})\eta(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{G}'\cdot\vec{r}'} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{G},\vec{G}'} \iint d\vec{u}d\vec{r}' \frac{\eta(\vec{G})\eta(\vec{G}')}{|\vec{u}|} e^{-i\vec{G}\cdot\vec{u}} e^{-i(\vec{G}+\vec{G}')\cdot\vec{r}'} \\ &= \pi \sum_{\vec{G},\vec{G}'} \eta(\vec{G})\eta(\vec{G}') \int d\vec{r}' e^{-i(\vec{G}+\vec{G}')\cdot\vec{r}'} \iint u^2 du (-d \cos(\theta)) \frac{e^{-iGu \cos(\theta)}}{u} \\ &= \pi \sum_{\vec{G},\vec{G}'} \eta(\vec{G})\eta(\vec{G}') \Omega \delta_{\vec{q},\vec{q}'} \int u^2 \frac{e^{-iGu \cos(\theta)}}{-iGu^2} \Big|_{+1}^{-1} du \\ &= \pi\Omega \sum_{\vec{G}} \eta(\vec{G})\eta(-\vec{G}) \int \frac{e^{iGu} - e^{-iGu}}{-iG} du \\ &= \pi\Omega \sum_{\vec{G}} \eta(\vec{G})\eta(-\vec{G}) \frac{e^{iGu} - e^{-iGu}}{G^2} \Big|_0^\infty \\ &= \pi\Omega \sum_{\vec{G}} \eta(\vec{G})\eta(-\vec{G}) \lim_{n \rightarrow 0} \frac{e^{iG(u+in)} - e^{-iG(u-in)}}{G^2} \Big|_0^\infty \\ &= 2\pi\Omega \sum_{\vec{G}} \eta(\vec{G})\eta(-\vec{G}), \end{aligned}$$

Por outro lado,

$$\eta(-\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \eta(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = \sum_{\vec{G}} \eta(-\vec{G}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (2.112)$$

comparando as equações 2.111 e 2.112, obtemos a seguinte relação entre as componentes de Fourier

$$\eta(\vec{G}) = \eta(-\vec{G}). \quad (2.113)$$

Assim, a representação de Fourier da energia de Hartree é

$$\frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\eta(\vec{r}) \eta(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = 2\pi\Omega \sum_{\vec{G}} \frac{\eta(\vec{G})^2}{G^2}. \quad (2.114)$$

Por um argumento semelhante, o potencial de Hartree no potencial efetivo pode ser escrito na representação de Fourier como:

$$V_H(\vec{G}) = 4\pi \frac{\eta(\vec{G})}{G^2}. \quad (2.115)$$

Observe a ausência do fator de volume neste caso. Isso deriva do fato de que há uma transformada de Fourier direta nesse caso, que traz um fator Ω^{-1} que é cancelado pelo Ω proveniente da definição da delta de Kronecker.

Termo de troca e correlação em ondas planas

O termo de troca e correlação é escrito na forma de uma integral do produto de duas funções [95]. A transformada de Fourier assume, então, a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \int d\vec{r} \eta(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \int d\vec{r} \eta(\vec{G}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} \epsilon_{xc}(\vec{G}') e^{-\vec{G}'\cdot\vec{r}} \\ &= \Omega \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} \eta(\vec{G}) \epsilon_{xc}(\vec{G}') \\ &= \Omega \sum_{\vec{G}} \eta(-\vec{G}) \epsilon_{xc}(\vec{G}) \\ &= \Omega \sum_{\vec{G}} \eta(\vec{G}) \epsilon_{xc}(\vec{G}). \end{aligned} \quad (2.116)$$

Seguindo novamente um argumento similar para V_{xc} , temos:

$$V_{xc}(\vec{G}) = \sum_{\vec{G}'} \eta_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \frac{d\epsilon_{xc}}{d\eta}(\vec{G}') + \epsilon_{xc}(\vec{G}). \quad (2.117)$$

Potencial externo - fatores de estrutura e forma

Vamos considerar o cristal como sendo formado por diferentes espécies de átomos, cada um rotulado por $\kappa = 1, \dots, n_{sp}$. Para cada κ existem n_κ átomos idênticos nas posições $\tau_{\kappa,j}$ na célula unitária. O potencial iônico (potencial externo) pode então ser escrito como uma superposição de potenciais dos átomos isolados [95],

$$V_{n\epsilon}(\vec{r}) = \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \sum_{j=1}^{n_\kappa} \sum_{\vec{T}} V^\kappa(\vec{r} - \vec{\tau}_{\kappa,j} - \vec{T}). \quad (2.118)$$

Se considerarmos agora a transformada de Fourier de uma função como na equação 2.118, esta derivação segue:

$$\begin{aligned} V(\vec{G}) &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} V(\vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \sum_{j=1}^{n_\kappa} \int_{\Omega} d\vec{u} V^\kappa(\vec{u}) \exp[i\vec{G} \cdot (\vec{u} + \vec{\tau}_{\kappa,j})] \underbrace{\sum_{\vec{T}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r})}_{N_{cell}} \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \int_{\Omega} d\vec{u} V^\kappa(\vec{u}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{u}) \sum_{j=1}^{n_\kappa} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{\tau}_{\kappa,j}) \\ &\equiv \sum_{\kappa=1}^{n_{sp}} \frac{\Omega^\kappa}{\Omega} S^\kappa(\vec{G}) V^\kappa(\vec{G}), \end{aligned} \quad (2.119)$$

onde,

$$V^\kappa(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} V^\kappa(\vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}), \quad (2.120)$$

é o fator de forma, e

$$S^\kappa(\vec{G}) = \sum_{j=1}^{n_\kappa} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{\tau}_{\kappa,j}), \quad (2.121)$$

é o fator de estrutura.

Quando separada dessa maneira, a transformada de Fourier do potencial externo reduz-se à transformada de Fourier do potencial de um átomo isolado (a ser aproximado posteriormente por um pseudopotencial) e uma soma de ondas planas que impõem a periodicidade. Entretanto, a equação 2.119 é particularmente útil se a função tiver simetria esférica, uma vez que a transformada de Fourier de uma função dessa também é esfericamente simétrica.

Cálculo da densidade eletrônica para um sólido

Após as equações de KS serem resolvidas, a densidade precisa ser calculada. Lembre-se do fato de que temos um sistema diferente de equações de KS para cada \vec{k} . Para a expressão final da energia e da densidade, temos que realizar uma soma de todos pontos \vec{k} na primeira zona de Brillouin [111]. Assim, para a densidade,

$$\eta(\vec{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{\vec{k},i} \eta_{\vec{k},i} \quad \text{onde} \quad \eta_{\vec{k},i}(\vec{r}) = |\phi_{\vec{k},i}|, \quad (2.122)$$

onde o índice i passa sobre os estados ocupados. Para a base da onda plana, obtemos diretamente a seguinte expressão para $\eta_{\vec{k},i}(\vec{r})$,

$$\eta_{\vec{k},i} = \frac{1}{\Omega} \sum_{mm'} c_{im}^*(\vec{k}) c_{im'}(\vec{k}) e^{i(\vec{G}_{m'} - \vec{G}) \cdot \vec{r}}, \quad (2.123)$$

que produz,

$$\eta_{\vec{k},i}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega} \sum_m c_{im}^*(\vec{k}) c_{im''}(\vec{k}), \quad (2.124)$$

onde m'' é definido como o índice do vetor $\vec{G}_{m''} = \vec{G}_m + \vec{G}$. Embora seja uma operação simples, obter a densidade através do uso dos coeficientes dos orbitais de KS isso requer N_G^2 operações. Se, por outro lado, uma vez que conhecemos os coeficientes dos orbitais de KS e os convertemos diretamente em uma rede no espaço real usando algoritmos FFT eficientes, isso leva apenas $N_G \log_{N_G}$ operações. Se conhecermos a densidade do espaço real, também podemos calcular V_{xc} e E_{xc} no espaço real com facilidade. Em resumo, é mais vantajoso usar $\eta(\vec{G})$ para calcular V_H , enquanto para V_{xc} usamos a densidade do espaço real.

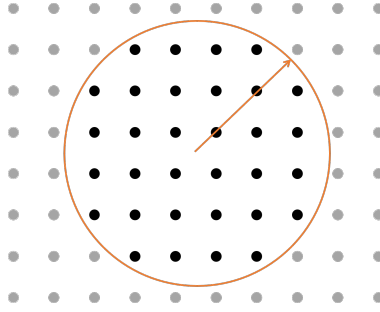
Energia de corte

Quando tratamos com sistemas infinitos é necessário um ponto de corte porque não podemos ter uma expansão completa em termos de infinitas ondas planas. No entanto, pode-se mostrar que a contribuição das ondas planas de maior frequência é menor do que a contribuição das ondas planas de menor frequência [89]. Portanto, é uma opção viável introduzir uma soma de corte e pegar apenas os vetores de onda que satisfazem:

$$\frac{1}{2}|G|^2 < E_{cut} \quad (2.125)$$

esse corte deve ser dependente do sistema, logo, um estudo de convergência deve ser feito antes de decidir qual é o corte apropriado como pode ser visto na figura 2.9.

Figura 2.9: Representação do raio de corte usado para truncar a expansão das ondas planas. Fonte: própria.



Devemos ter em mente, ao falar sobre a eficiência da abordagem FFT, que a densidade requer um componente de Fourier máximo que tenha o dobro de frequência da dos orbitais de KS. Além disso, a grade FFT precisa ser um paralelepípedo regular, enquanto E_{cut} define uma esfera. Assim, a FFT possui alguns pontos redundantes que atrasam um pouco o cálculo, no entanto, ainda é eficiente o suficiente para justificar o seu uso.

Integração na zona de Brillouin

Vimos que nos cristais é necessário encontrar os autovalores de KS que são soluções auto-consistentes de um hamiltoniano dependente de \vec{k} .

$$H(\vec{k})\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_i(\vec{k})\phi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.126)$$

A energia total é então fornecida através de uma integração na primeira zona de Brillouin. Na prática numérica, convertemos essa integral em uma soma de pontos discretos no espaço \vec{k} . Temos então:

$$E_e = \frac{1}{N_k} \sum_{\vec{k}, i} \left[\epsilon_i(\vec{k}) + \sum_{\vec{G}} \epsilon_{xc}(\vec{G}) \eta(\vec{G}) + 2\pi \sum_{\vec{G}} \frac{\eta(\vec{G})^2}{G^2} \right]. \quad (2.127)$$

A princípio, se conseguirmos escolher uma rede \vec{k} densa o suficiente para executar a soma, faz pouco diferença quantos pontos \vec{k} temos em nossa soma ou a maneira pela qual eles são escolhidos. No entanto, como cada novo ponto \vec{k} significa um novo sistema de KS

autoconsistente, é crucial maximizar a precisão e reduzir o tamanho do conjunto de pontos k o máximo possível.

Como todas as funções com simetria do cristal (como a densidade) se repetem além da primeira zona de Brillouin, os pontos \vec{k} também são restritos a essa área. De acordo com um procedimento amplamente usado proposto por Monkhorst e Pack, um conjunto uniforme de pontos pode ser determinado usando a fórmula:

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{b}_i, \quad (2.128)$$

onde \vec{G}_i são os vetores da rede primitiva no espaço recíproco, $n_i = 1, \dots, N_i$ e N_i determina o número de pontos \vec{k} a serem escolhidos em cada direção. Entretanto existem várias considerações ao escolher os *k-points* [95].

2.3.3 O pseudopotencial

O conceito de pseudopotencial está relacionado à substituição dos efeitos dos elétrons do núcleo por um potencial efetivo. O procedimento de geração do pseudopotencial começa com a solução do problema atômico usando a abordagem de KS. Uma vez que os orbitais de KS são obtidos, fazemos uma distinção arbitrária entre os estados de valência e os estados centrais. Presume-se que os estados centrais mudem muito pouco devido a mudanças no ambiente, portanto seu efeito é substituído por um modelo de potencial derivado da configuração atômica e é assumido como transferível. Em contrapartida os estados de valência oscilam rapidamente perto das regiões centrais. Com a introdução do novo potencial, os estados de valência se tornam mais suaves [112].

Vamos agora trabalhar a transformação do pseudopotencial em sua forma mais geral: suponha que tenhamos um hamiltoniano, H , estados centrais $\{|\chi_n\rangle\}$ e autovalores centrais (associados ao caroço) $\{E_n\}$. Estamos observando um único estado de valência $|\psi\rangle$. Vamos substituir o estado de valência pelo mais suave $|\phi\rangle$ e expandir a parte restante em termos dos estados centrais:

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_n^{core} a_n |\chi_n\rangle. \quad (2.129)$$

Em seguida, pegamos o produto interno da equação 2.129 com um dos estados centrais. Como o estado de valência deve ser ortogonal aos estados centrais, temos:

$$\langle \chi_n | \psi \rangle = \langle \chi_n | \phi \rangle + \underbrace{\sum_n^{core} a_n \langle \chi_m | \chi_n \rangle}_{a_m} = 0. \quad (2.130)$$

Agora escrevemos o lado direito em termos da pseudo função, $|\phi\rangle$:

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle - \sum_n \langle \chi_n | \phi \rangle |\chi_n\rangle. \quad (2.131)$$

Aplicando o hamiltoniano na expressão na equação 2.131, chegamos:

$$\hat{H}|\phi\rangle + \sum_n^{core} (E - E_n) |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \phi \rangle = E|\phi\rangle, \quad (2.132)$$

como resultado, a pseudo função de onda suave satisfaz uma equação efetiva com a mesma autoenergia da função de onda real de valência. No caso de átomos isolados, os índices n correspondem ao índice combinado $n l m_l$, incluindo o número quântico principal n , o número quântico do momento angular l e o número quântico magnético m_l . No entanto, como o potencial não inclui nenhum termo (como o acoplamento $\vec{L} \cdot \vec{S}$) que elimine a degenerescência em m_l , incluímos no que se segue apenas n e l . A razão pela qual a degenerescência l é quebrada ficará mais clara mais tarde. A equação 2.132 pode então ser escrita como uma equação de autovalor para a pseudo função de onda suave, como:

$$(\hat{H} + \hat{V}_{nl})|\phi\rangle = E|\phi\rangle, \quad (2.133)$$

onde o potencial extra \hat{V}_{nl} depende de l devido à simetria esférica e seu efeito é localizado no núcleo. Como $E > E_n$, por definição, é um potencial repulsivo e cancela parcialmente o efeito de atração do potencial coulombiano. O potencial resultante é então muito mais fraco que o potencial original. Isso mostra que os autoestados desse novo potencial são mais suaves.

Pseudopotenciais de norma conservada

Para garantir a máxima suavidade e transferibilidade, Hamann, Schleuter e Chiang, no artigo intitulado: *Norm-Conserving Pseudopotentials* [113], propuseram quatro critérios que

os pseudopotenciais devem obedecer na configuração de referência, ou seja, a configuração atômica para o qual o pseudopotencial é gerado:

1. Todos os elétrons (AE) e pseudo autovalores (PS) concordam com a configuração de referência.

$$\hat{H}|\psi_{nl}^{AE}\rangle = \epsilon_{nl}|\psi_{nl}^{AE}\rangle, \quad (2.134)$$

$$(\hat{H} + \hat{V}_{nl})|\psi_{nl}^{PS}\rangle = \epsilon_{nl}|\psi_{nl}^{PS}\rangle \quad (2.135)$$

2. AE e PS são funções de que concordam além de um determinado ponto de corte (raio de corte), r_c .

$$\psi_{nl}^{AE}(r) = \psi_{nl}^{PS}(r) \quad \text{para} \quad r \geq r_c \quad (2.136)$$

3. As normas quadradas real e pseudo integradas de 0 a R concordam para tod $R < r_c$.

$$\int_0^R |\phi_{nl}^{AE}|^2 r^2 dr = \int_0^R |\phi_{nl}^{PS}|^2 r^2 dr \quad (2.137)$$

4. A derivada logarítmica e a energia derivada dessa derivada concordam para todo $R < r_c$.

$$\left[(r\phi^{AE}(r))^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \phi^{AE}(r) \right]_R = \left[(r\phi^{PS}(r))^2 \frac{d}{dE} \frac{d}{dr} \ln \phi^{PS}(r) \right]_R \quad (2.138)$$

Os itens 1 e 2 são óbvios devido a continuidade. O item 3 é necessário para que, pelo teorema de Gauss, fora da região central onde $r < r_c$, o potencial eletrostático seja idêntico para as funções de ondas real e pseudo. Finalmente, 4 é necessário para melhor a transferibilidade, reproduzindo as mudanças de fase do potencial real no sentido de espalhamento. Quando passamos de um átomo para um ambiente diferente, como um sólido ou uma molécula, os autovalores mudam. Um pseudopotencial que satisfaça esse item reproduz essas alterações na ordem linear. Usando a regra da soma de Friedel, pode-se mostrar que o item 4 está implícito no item 3 [95].

Para gerar um pseudopotencial de norma conservada, precisamos seguir as etapas abaixo:

- Resolva o sistema atômico totalmente eletrônico;

- Decida quais dos estados devem ser tomados como núcleo e quais devem ser tomados como valência;
- Gere os pseudopotenciais $V_{nl}(r)$ para os estados de valência. Existem vários métodos para fazer isso. Nós descrevemos aqui o método descrito por Lin et al. no artigo intitulado: *Optimized and transferable nonlocal separable ab initio pseudopotentials* [114]. Neste método⁵, assumimos que uma pseudo função de onda dentro de um raio de corte pode ser descrita como:

$$\psi_l^{PS}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^4 \alpha_i J_i(q_i r), \quad \text{onde : } \frac{J'_l(q_i r_c)}{J_l(q_i r_c)} = \frac{\phi'_l(r_c)}{\phi_l(r_c)}, \quad (2.139)$$

onde $J_l(q_i r_c)$ são funções de Bessel esféricas com $i - 1$ zeros no intervalo $r = 0$ e $r = r_c$. Os coeficientes α_i são determinados a partir da minimização da energia cinética além do ver de corte q_c :

$$\Delta E_l(\{\alpha_i\}, q_c) = - \int_0^\infty d\vec{r} \psi_l^{PS*}(\vec{r}) \nabla^2 \psi_l^{PS}(\vec{r}) - \int_0^{q_c} d\vec{q} q^2 |\psi_l^{PS}(\vec{q})|^2 \quad (2.140)$$

onde q_c é escolhido para ser igual a q_4 , assim como na equação 2.139. Três restrições adicionais são satisfeitas usando os multiplicadores de Lagrange são a normalização da pseudo função de onda e a continuidade das duas primeiras derivadas da pseudo função de onda em r_c .

⁵Posteriormente em 1996 na sua tese de pós doutorado M. H. Lee sugeriu aprimoramentos adicionais e é essencialmente esse esquema que foi usado para gerar a maior parte dos pseudopotenciais que conservam as normas no banco de dados da CASTEP. Este método de geração elimina a condição de que a segunda derivada da pseudo função de onda deva ser contínua em um determinado raio de corte, porque satisfaz automaticamente a restrição da segunda derivada. Esse esquema permite ajustar q_c para um determinado r_c para otimizar a precisão e a eficiência de um pseudopotencial.

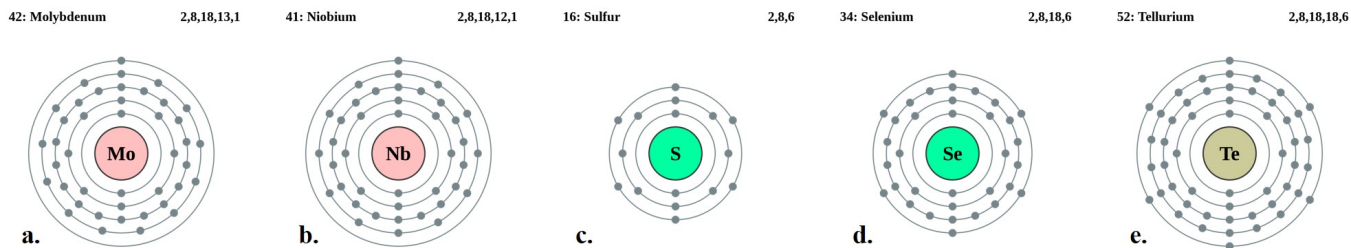
CAPÍTULO 3

RESULTADOS MONOCAMADAS

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos para as propriedades estruturais e eletrônicas para as monocamadas isoladas MX_2 . Os cálculos foram realizados através do código CASTEP [115] com a aproximação de gradiente generalizado (GGA) e o funcional de troca e correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [107], onde para a otimização geométrica usamos o minimizador BFGS com o um termo de correção do conjunto de base finito, em que o número de ondas planas muda para manter a energia de corte fixa [116], neste caso usamos um valor para energia de corte de 700 eV. Já a configuração de menor energia foi obtida usando o minimizador eletrônico de mistura da densidade [117], onde os parâmetros para convergência do ciclo autoconsistente, SCF, foram os seguintes: para o limite de convergência para a alteração máxima de energia 5.0×10^{-5} eV/cell, para o limite de convergência da força máxima 0.01 eV/Å e com tensão máxima 0.02 GPa, já como limite de deslocamento máximo 5.0×10^{-4} Å. Foi estimado um valor para compressibilidade de 200 GPa, adequado para a maioria dos metais de transição. Além disso, usamos uma malha Monkhorst-Pack [118] $12 \times 12 \times 1$ para os cálculos de estrutura de bandas e densidade de estados. E, por fim, consideramos os pseudopotenciais de norma conservada produzidos pelo código OPIUM [119], com a seguinte configuração eletrônica: Nb: [Kr]4d³5s², Mo: [Kr]5s¹4d⁵ e S:[Ne]3s²3p⁶, Se:[Ar]4s²3d¹⁰4p⁶, Te:[Kr]4d¹⁰5s²5p⁴ - ver figura 3.1, onde os estados dos elétrons são trata-

dos como estados de valência.

Figura 3.1: Esquema ilustrativo da distribuição eletrônica por camadas: para os metais de transição: **a.** Molibdênio (Mo) e **b.** Nióbio (Nb); e para os calcogênios: **c.** Enxofre (S), **d.** Selênio (Se) e **e.** Telúrio (Te), onde na parte superior direita temos o número de elétrons por camada. Fonte: Domínio público.



3.1 Propriedades Estruturais - Comprimento de Ligação

Após encontrar a configuração estrutural de menor energia medimos o comprimento de ligação entre o átomo de calcogênio e o átomo de metal de transição, d_{M-X} , vistos na figura 3.2 e a espessura da monocamada, h , que seria correspondente a distância entre os átomos de calcogênio, ambos medidos em Å. Na tabela 3.1, vemos os valores obtidos comparados com valores encontrados na literatura.

Figura 3.2: Comprimento de ligação em Å entre o átomo de calcogênio (S, Se, Te) e um de metal de transição (Mo, Nb), visto na célula unitária hexagonal (O termo 1H a frente da estruturas indicam que são hexagonais). Fonte: própria.

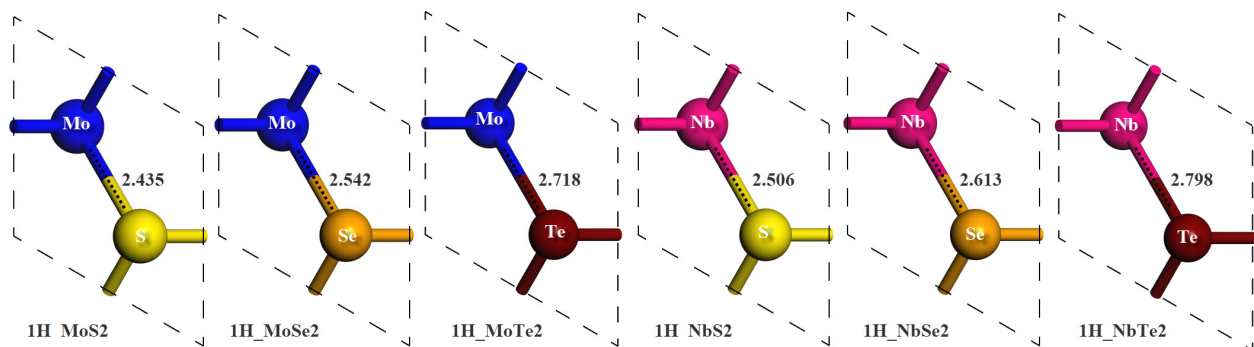


Tabela 3.1: Parâmetros de rede a , comprimento de ligação entre calcogênio e metal de transição d_{M-X} , espessura da monocamada h obtidos para todas as monocamadas isoladas. Valores obtidos com a aproximação GGA-PBE em comparação com os reportados na referência [86].

		$a = b$ (Å)	d_{M-X} (Å)	h (Å)
MoS₂	Ref. [86]	3.19	2.42	3.13
	GGA-PBE	3.21	2.43	3.16
MoSe₂	Ref. [86]	3.33	2.55	3.35
	GGA-PBE	3.32	2.54	3.33
MoTe₂	Ref. [86]	3.56	2.74	3.62
	GGA-PBE	3.56	2.72	3.59
NbS₂	Ref. [86]	3.36	2.49	3.14
	GGA-PBE	3.36	2.50	3.17
NbSe₂	Ref. [86]	3.48	2.62	3.37
	GGA-PBE	3.47	2.61	3.35
NbTe₂	Ref. [86]	3.70	2.82	3.69
	GGA-PBE	3.69	2.80	3.63

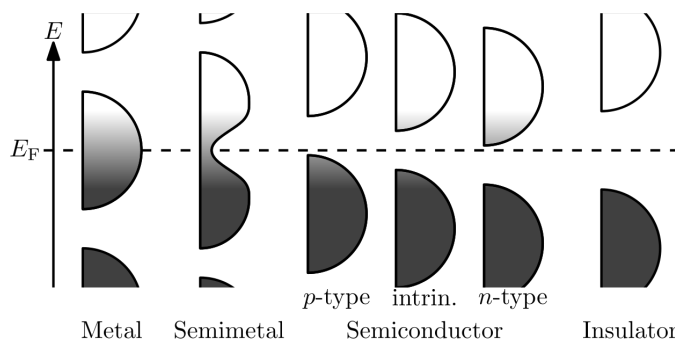
3.2 Propriedades Eletrônicas

3.2.1 Estrutura de bandas e densidade de estados - ML

Na física do estado sólido temos modelos teóricos para descrever o comportamento da matéria dentre esses temos a teoria de bandas. Essa teoria é usada para descrever os estados de elétrons em materiais sólidos e é responsável para prevermos propriedades elétrica, ópticas e térmicas dos sólidos. Entretanto, essa teoria leva em consideração que o comportamento de um elétron em um sólido está relacionado ao comportamento de todas as outras partículas ao seu redor [109]. Devido a periodicidade da rede surge faixas de energias permitidas dos elétrons em um sólido são chamadas de bandas permitidas e faixas de energia proibidas (bandas proibidas) com energia das quais os elétrons não podem assumir [108]. O que difere do caso simples de um elétron livre, onde pode ter qualquer energia especificada [92]. Essa particularidade já foi examinada anteriormente e foi obtida como consequência do teorema de Bloch.

Um parâmetro importante na teoria de bandas é a energia de Fermi, E_F ¹. A sua posição em relação à banda de valência é um fator crucial na determinação das propriedades elétricas, no qual, juntamente com o tamanho do *gap*, ou seja, do espaçamento entre as bandas de valência e condução, podemos conhecer se o material se comporta como um isolante, um semiconductor, um semimetal ou um metal [108].

Figura 3.3: Exemplo do preenchimento dos estados eletrônicos em vários tipos de materiais em equilíbrio. A sombra segue a distribuição Fermi–Dirac (preto = todos os estados preenchidos, branco = nenhum estado preenchido). Nos metais e semimetais, o nível Fermi E_F está dentro de pelo menos uma banda. Fonte: Domínio público.



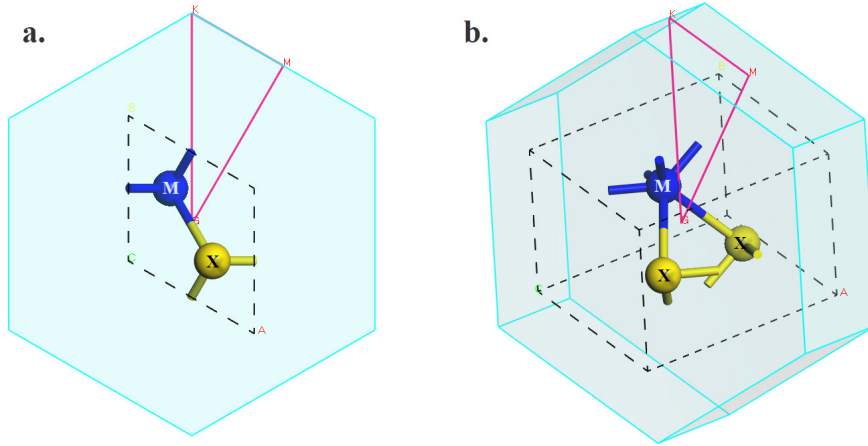
Em isoladores e semicondutores, a banda de valência preenchida é separada de uma banda de condução vazia por um região de bandas proibidas. Dizemos que um material é isolante quando o *gap* de energia é bastante largo que excede o valor de 4,5 eV. Já um material semiconductor tem seu *gap* de energia inferior a 2,5 eV, além disso, podem ser intrínseco ou ter dopagem dos tipos *p* ou *n*, de *gap* largo ou estreito. Já o semimetal, tem uma sobreposição muito pequena entre a banda de condução e a banda de valência. Devido à essa ligeira sobreposição entre as bandas de condução e valência o semimetal não possui *gap*. Por fim, os metais ou condutores tem uma densidade apreciável de estados no nível de Fermi porque a banda de condução está parcialmente cheia. E, como existem sempre bandas de energia não

¹A terminologia pode causar uma confusão desnecessária. Vejamos as peculiaridades entre nível de Fermi e energia de Fermi. No zero absoluto, não há energia térmica, logo os elétrons enchem a banda de valência a partir do fundo, criando um patamar de energia bem definido que chamamos de energia de Fermi. Todavia, em regimes de temperaturas finitas existe energia térmica estimulando os elétrons, portanto não estão mais com energia bem definida. Com isso, o máximo que podemos definir um nível de energia com metade chances de ocupação, isso é o que chamamos de nível de Fermi.

preenchidas não existe quantidade mínima de energia necessária para se excitar os elétrons à condução, ou seja, os elétrons de valência são essencialmente livres [108, 109, 120]. Para ilustrar essas características vejamos a figura 3.3.

As bandas de energia associadas as monocamadas baseadas em TMDC, com fórmula genérica MX_2 ($M = \text{Mo}, \text{Nb}$; $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), foram calculadas ao longo dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin, vista na figura 3.4, utilizando o percurso: $\Gamma(0.000\ 0.000\ 0.000)$ - $K(-0.333\ 0.667\ 0.000)$ - $M(0.000\ 0.500\ 0.000)$ - $\Gamma(0.000\ 0.000\ 0.000)$.

Figura 3.4: Representação da célula unitária das estruturas 1H-MX_2 ($M = \text{Mo}, \text{Nb}$; $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Nas figuras: **a.** vista frontal da célula unitária, em destaque a primeira zona de Brillouin e na figura **b.** vista em perspectiva da célula unitária onde temos uma melhor vista do caminho de energia percorrido: Γ - K - M - Γ . Fonte: própria.



Além da estrutura de bandas um resultado bastante útil para compreendermos as características eletrônicas dos materiais é a densidade de estados. Sendo que, a densidade de estados (DOS) de um sistema descreve o número de estados que devem ser ocupados pelo sistema em cada nível de energia. A DOS para uma determinada banda n , $N_n(E)$, é definida como:

$$N_n(E) = \int_{BZ} \frac{d\vec{k}}{4\pi^3} \delta(E - E_n(\vec{k})), \quad (3.1)$$

onde $E_n(\vec{k})$ descreve a dispersão da banda especificada e a integral é determinada sobre a zona de Brillouin [120]. Uma representação alternativa da densidade de estados é baseada no fato de que $N_n(E)dE$ é proporcional ao número de vetores de ondas permitidos na n -ésima banda na faixa de energia E a $(E + dE)$. A DOS total, $N(E)$, é obtida pela soma de todas

as bandas. A integral de $N(E)$, desde o infinito negativo até o nível de Fermi, fornece o número total de elétrons na célula unitária.

A seguir mostramos os resultados dos cálculos feitos para as monocamadas isoladas utilizando o funcional GGA-PBE para a estrutura de bandas e densidade de estados parcial - pDOS (onde temos a contribuição de cada orbital, neste caso: s , p e d e a soma total, o equivalente a densidade de estados total, ou simplesmente - DOS). Onde vemos nos gráficos mostrados na figura 3.5 que as monocamadas hexagonais (1H) MoS_2 , MoSe_2 e MoTe_2 se comportam como semicondutores do tipo p com *gaps* de energia 1.672 eV, 1,470 eV e 1,161 eV, respectivamente. Esse comportamento já é bem reportado na literatura; a título de exemplo vemos na tabela 3.2 alguns valores teóricos e experimentais obtidos para monocamada MoS_2 . Já na figura 3.6 os gráficos que mostram as monocamadas hexagonais NbS_2 , NbSe_2 e NbTe_2 , onde vemos que estas se comportam como metais como já reportado nos trabalhos [8, 27, 33]. Além disso, é nítido nos gráficos da pDOS para todas as estruturas que o orbital que tem a maior contribuição próximo ao nível de Fermi é o orbital “d”, como é característico desses materiais [25]. Vemos na tabela 3.3 que ao comparar os resultados obtidos com os valores encontrados na [86] vemos que nossos resultados estão condizente com a literatura.

Figura 3.5: Representação gráfica da estrutura de bandas de energia calculada sobre o caminho de alta simetria: Γ -K-M- Γ e da pDOS, com os orbitais s , p , d e soma total (DOS), das monocamadas MoX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Com ênfase para os *gaps* diretos de energia. Aqui a E_F foi deslocada para 0. Fonte: própria.

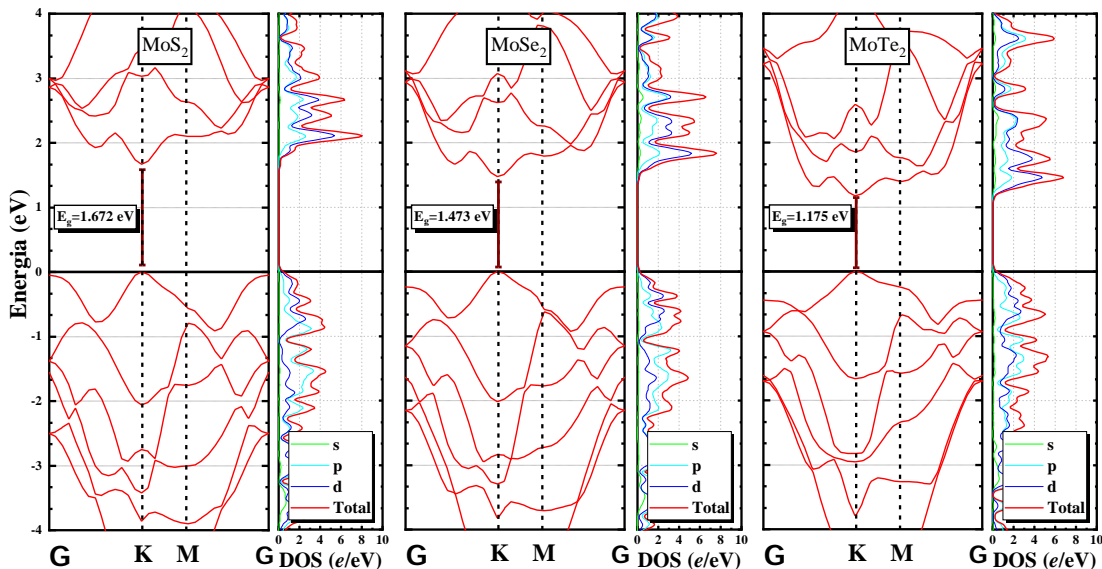


Figura 3.6: Representação gráfica da estrutura de bandas de energia calculada sobre o caminho de alta simetria: Γ -K-M- Γ e da pDOS, com os orbitais s , p , d e soma total (DOS), das monocamadas NbX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). Com ênfase para a ausência de gap de energia. Aqui a E_F foi deslocada para 0. Fonte: própria.

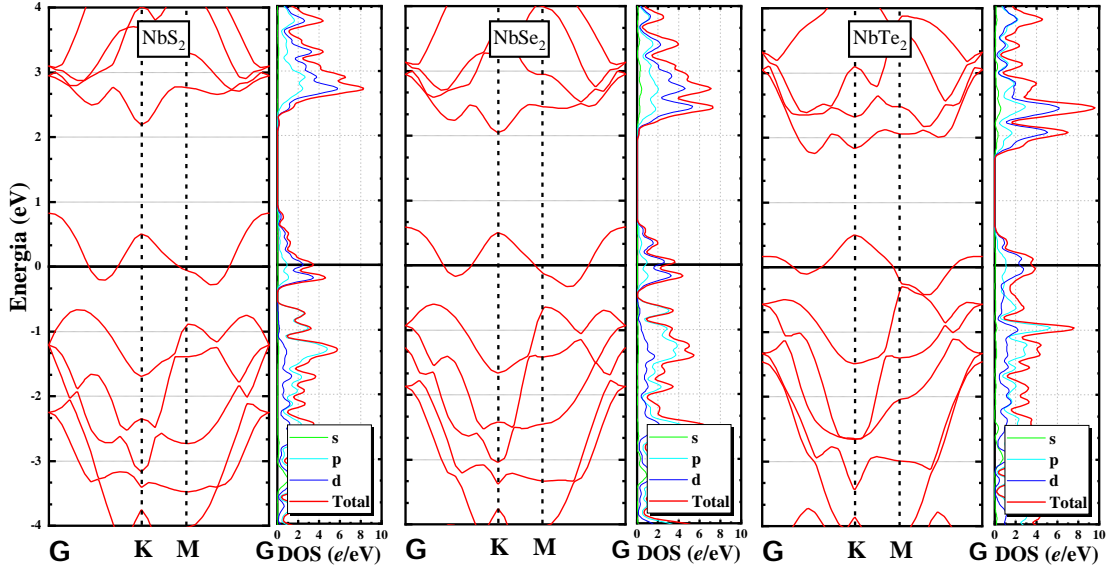


Tabela 3.2: Valores extraídos de diversos artigos para os $gaps$ de energia em eV do dissulfeto de molibdênio (MoS_2) nas fases multicamadas (bulk) e monocamada. O valor obtido neste trabalho para o gap da monocamada de MoS_2 foi de 1.672 eV.

<i>Gaps</i> de Energia	Multicamadas	Monocamada
Experimental	1,23 ref.[32]; 1,29 ref.[121]	1,80 ref.[32]
Teórico LDA	0,75 ref.[28]; 0,72 ref.[35]	1,90 ref.[122]; 1,70 ref.[123]
Teórico GGA	1,05 ref.[123]; 0,89 ref.[35]	1,57 ref.[35]; 1,78 ref.[16]

Em suma, os resultados estruturais: parâmetros de rede a , comprimento de ligação entre calcogênio e metal de transição d_{M-X} , espessura da monocamada h , e eletrônicos: gap de energia E_g , energia do nível de Fermi E_F e Energia final E_{Final} obtidos para as monocamadas estão condensados na tabela 3.3 onde podemos ver que os valores obtidos neste trabalho estão condizentes com os valores obtidos na literatura, especificamente os valores encontrados na referência [86].

Tabela 3.3: Parâmetros de rede a , comprimento de ligação entre calcogênio e metal de transição d_{M-X} , espessura da monocamada h , gap de energia E_g , energia do nível de Fermi E_F e Energia final E_{Final} . Valores obtidos com a aproximação GGA-PBE em comparação com os reportados na referência [86].

		a = b (Å)	d_{M-X} (Å)	h(Å)	E_g (eV)	E_F (eV)	E_{Final} (eV)	-
MoS₂	Ref. [86]	3.19	2.42	3.13	1.670	-	*	Semicond.
	GGA-PBE	3.21	2.43	3.16	1.672	-4.13016	-778.280730	Semicond.
MoSe₂	Ref. [86]	3.33	2.55	3.35	1.440	-	*	Semicond.
	GGA-PBE	3.32	2.54	3.33	1.473	-3.28178	-736.267288	Semicond.
MoTe₂	Ref. [86]	3.56	2.74	3.62	1.070	-	*	Semicond.
	GGA-PBE	3.56	2.72	3.59	1.175	-2.86813	-663.432063	Semicond.
NbS₂	Ref. [86]	3.36	2.49	3.14	-	-	*	Metal
	GGA-PBE	3.36	2.50	3.17	-	-4.17588	-700.560372	Metal
NbSe₂	Ref. [86]	3.48	2.62	3.37	-	-	*	Metal
	GGA-PBE	3.47	2.61	3.35	-	-3.31689	-658.563581	Metal
NbTe₂	Ref. [86]	3.70	2.82	3.69	-	-	*	Metal
	GGA-PBE	3.69	2.80	3.63	-	-2.94154	-585.629509	Metal

CAPÍTULO 4

RESULTADOS HETEROESTRUTURAS LATERAIS

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos para as propriedades estruturais e eletrônicas para as heteroestruturas laterais formadas pela junção das monocamadas com as seguintes características: metal - semicondutor - metal. Os cálculos foram realizados através do código CASTEP [115] com a aproximação GGA-PBE [107], onde para a otimização geométrica usamos o minimizador BFGS com um termo de correção do conjunto de base finito[116], com energia de corte de 700 eV. Aqui a configuração de menor energia foi obtida usando o minimizador eletrônico de mistura da densidade [117], onde os parâmetros para convergência do ciclo SCF, foram os seguintes: para o limite de convergência para a alteração máxima de energia 5.0×10^{-5} eV/cell, para o limite de convergência da força máxima 0.01 eV/Å e com tensão máxima 0.02 GPa, já como limite de deslocamento máximo 5.0×10^{-4} Å. Novamente foi estimado um valor para compressibilidade de 200 GPa. Além disso, usamos uma malha Monkhorst-Pack [118] $2 \times 4 \times 1$ para os cálculos de estrutura de bandas e densidade de estados. E, por fim, consideramos os mesmos pseudopotenciais de norma conservada usados para o cálculo das monocamadas isoladas.

4.1 Propriedades Estruturais - Comprimento de Ligação

Ao unirmos os planos de TMDC acabamos por provocar uma deformação na estrutura desses materiais, isso ocorre devido aos diferentes parâmetros de rede. Contudo, é intuitivo que nestas junções ocorram as maiores deformações. Nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 vemos como a heterojunção altera o comprimento de ligação entre os átomos de calcogênio (S, Se e Te, respectivamente) e um metal de transição (Mo ou Nb) em comparação com os resultados mostrados na figura 3.2 e na tabela 3.3. Na tabela 4.1 temos os valores para os parâmetros de rede de todas as HSL.

Figura 4.1: Comprimento de ligação entre o Enxofre (S) e um metal de transição (Mo ou Nb), visto na supercélula $2 \times 1 \times 1$ da HSL, com interface do tipo ziguezague. Fonte: própria.

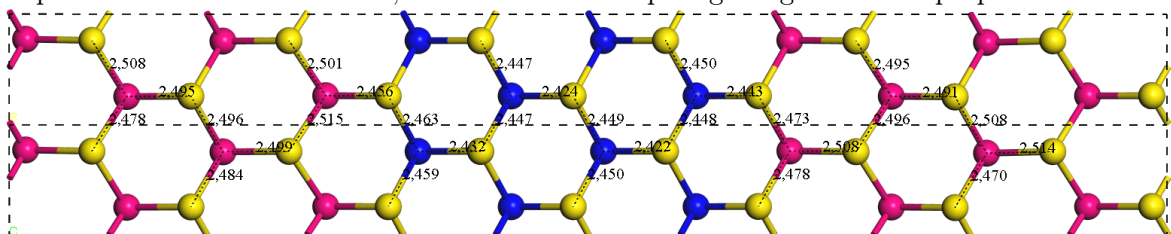


Figura 4.2: Comprimento de ligação entre o Selênio (Se) e um metal de transição (Mo ou Nb), visto na supercélula $2 \times 1 \times 1$ da HSL, com interface do tipo ziguezague. Fonte: própria.

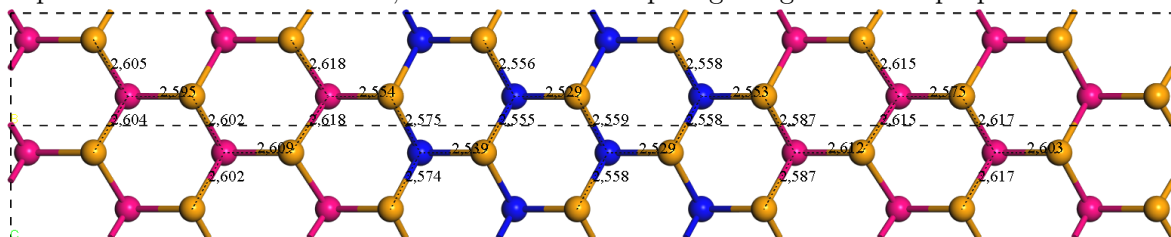


Figura 4.3: Comprimento de ligação entre o Telúrio (Te) e um metal de transição (Mo ou Nb), visto na supercélula $2 \times 1 \times 1$ da HSL, com interface do tipo ziguezague. Fonte: própria.

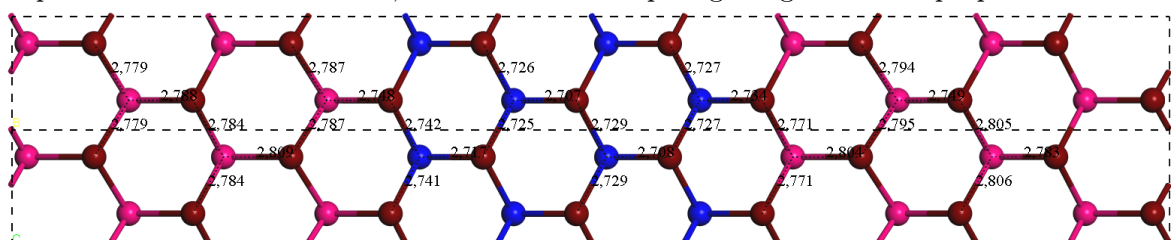


Tabela 4.1: Parâmetros de rede a, b e c e os ângulos α, β e γ da célula unitária triclinica para todas as HSL. Valores obtidos após a otimização geométrica. Fonte: própria.

HSL	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha = \beta = \gamma$
NbS ₂ -MoS ₂ -NbS ₂	34,522647	3,298739	15,061417	90°
NbSe ₂ -MoSe ₂ -NbSe ₂	35,431101	3,426888	15,723652	90°
NbTe ₂ -MoTe ₂ -NbTe ₂	37,523380	3,646855	16,777660	90°

4.2 Propriedades Eletrônicas

4.2.1 Estrutura de Bandas e densidade de estados - HSL

A seguir vemos os resultados dos cálculos feitos para as HSL utilizando o funcional GGA-PBE para a estrutura de bandas e densidade de estados parcial - pDOS (onde temos a contribuição de cada orbital, neste caso: s, p e d e a soma total - DOS). As bandas de energia associadas as HSL baseadas em TMDC (Metal-Semicondutor-Metal) foram calculadas ao longo dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin, utilizando o percurso: Γ (0.000 0.000 0.000) - F (0.000 0.500 0.000) - Q (0.000 0.500 0.500) - Z (0.000 0.000 0.500) - Γ (0.000 0.000 0.000). Na figura 4.4 vemos a célula unitária de cada uma das HSL, bem como a primeira zona de Brillouin correspondente ao grupo triclinico.

Figura 4.4: Representação da **a.** célula unitária das HSL NbX₂-MoX₂-NbX₂ (X = S, Se ou Te) e **b.** vista em perspectiva da primeira zona de Brillouin com ênfase no caminho de energia: Γ -F-Q-Z- Γ .

Fonte: própria.

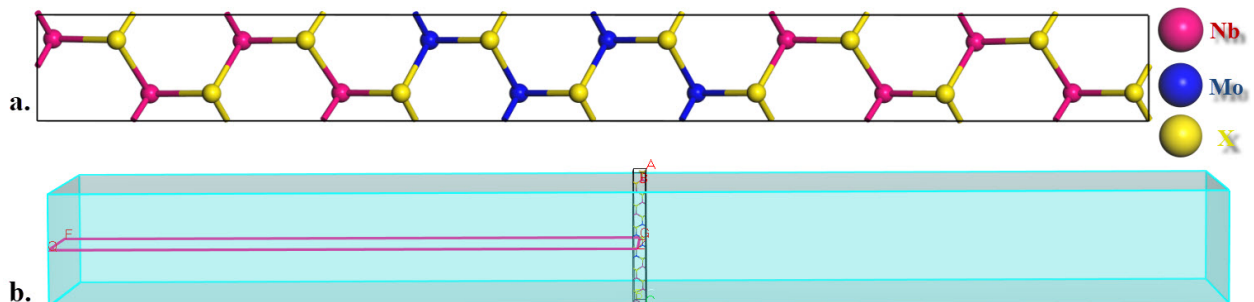
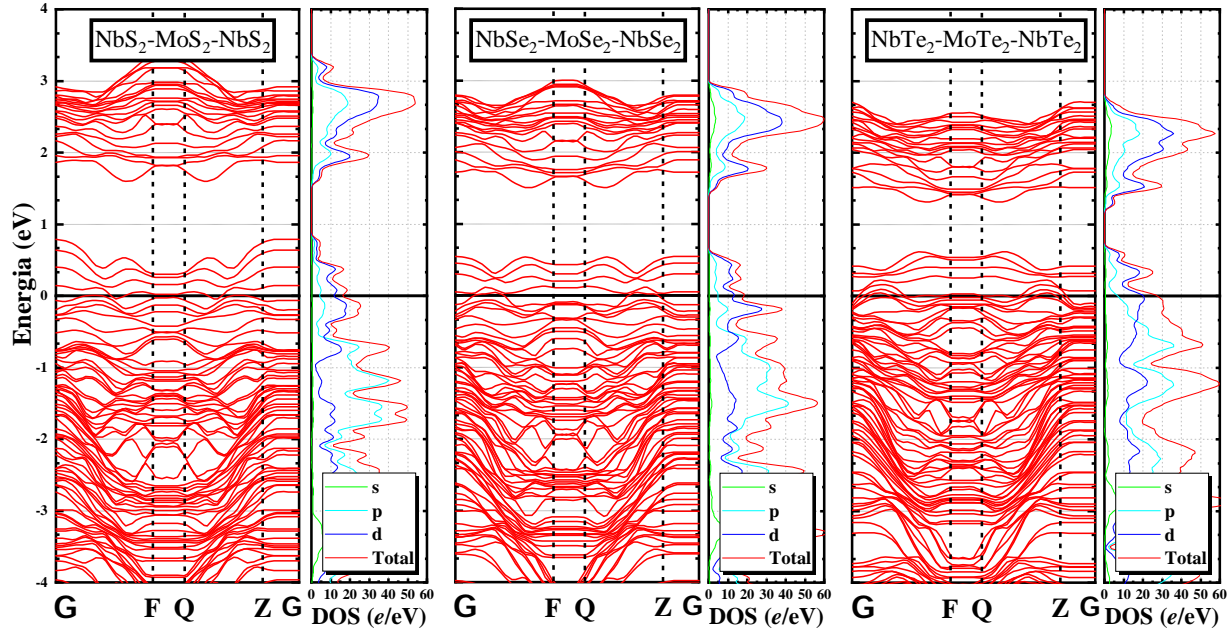


Figura 4.5: Representação gráfica da estrutura de bandas de energia das heteroestruturas laterais $\text{NbX}_2\text{-MoX}_2\text{-NbX}_2$ ($X = \text{S, Se, Te}$). Aqui a E_F foi deslocada para 0. Ênfase na ausência de um *gap* de energia em todos os casos. Fonte: própria.

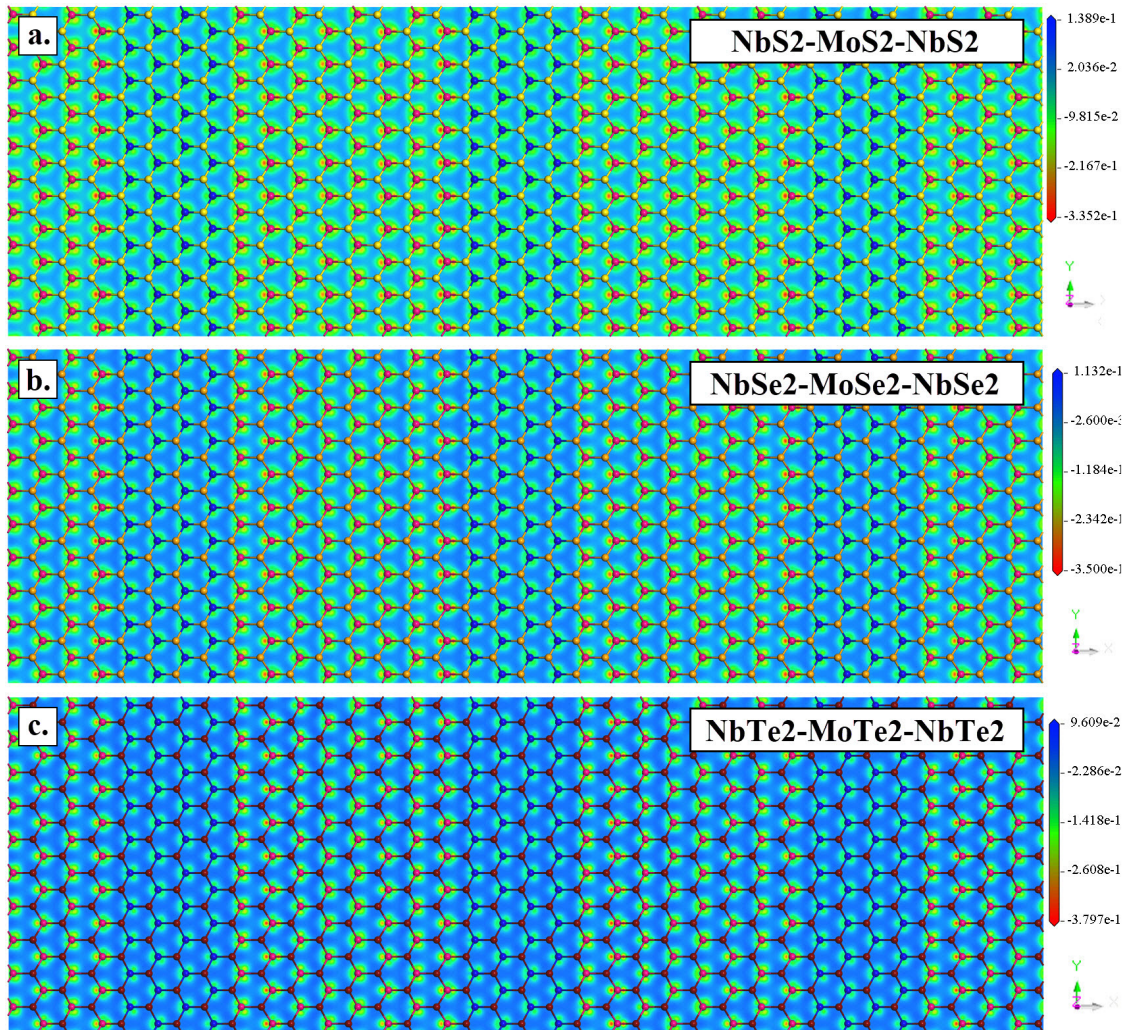


Nas figuras 4.5 temos a representação gráfica da estrutura de bandas e da densidade de estados parcial (pDOS) e total (DOS) para as HSL $\text{NbX}_2\text{-MoX}_2\text{-NbX}_2$ ($X = \text{S, Se, Te}$), onde podemos notar que todas as HSL apresentam características metálicas. Nos gráficos da pDOS vemos que o orbital que mais contribui próximo ao nível de Fermi é o orbital “d”, assim como para as monocamadas isoladas.

4.2.2 Diferença de densidade eletrônica - HSL

A diferença de densidade eletrônica (DDE) é a diferença entre a densidade de elétrons dos átomos após a ligação e a dos átomos correspondentes antes da ligação química, ou seja, a DDE é calculada em relação a uma combinação linear de densidades atômicas que, por sua vez, produz um campo de diferença de densidade que mostra as alterações na distribuição de elétrons devido à formação de todas as ligações no sistema. As propriedades como deslocamento de carga e direção de polarização da ligação podem ser obtidas através da análise da diferença de densidade de elétrons [124, 125].

Figura 4.6: Representação em mapa de cores da diferença da densidade eletrônica da HSL $\text{NbX}_2\text{-MoX}_2\text{-NbX}_2$ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) calculada com o funcional GGA-PBE sobre o plano $(1\ 0\ 0)$, onde podemos ver os canais com densidades eletrônicas distintas em todas as HSL. Fonte: própria.

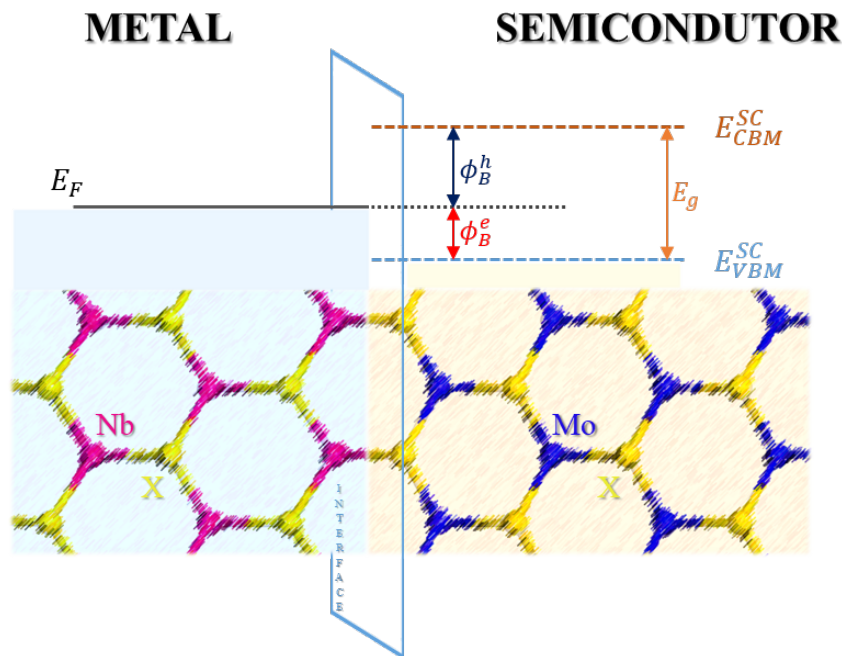


Vemos na figura 4.6 a DDE calculada ao longo da superfície cristalográfica $(1\ 0\ 0)$ usando o funcional GGA-PBE plotada em mapa de cores sobre as supercélulas $3 \times 10 \times 1$ das HSL. Podemos ver na figura 4.6 que em todas as HSL, surgem canais com concentração de cargas negativas sobre os planos NbX_2 , mais que isso, existem uma maior concentração de elétrons na junção com os canais semicondutores formados pelos planos MoX_2 , estes que apresentam carga líquida positiva.

4.2.3 Barreira de Schottky

As junções metal-semicondutor (MS) são cruciais para o funcionamento vários dispositivos. Em diversos casos essa junção produz um contato ôhmico, onde a carga elétrica pode ser conduzida facilmente como em um metal [126]. Todavia, ocasionalmente, surge uma barreira de potencial denominada barreira de Schottky - ver figura 4.7. Uma barreira Schottky, nomeada em homenagem a Walter H. Schottky, é uma barreira potencial formada em uma junção metal-semicondutor. Essas barreiras têm características retificadoras¹, adequadas para usos como em diodos Schottky [126]. Uma das principais características de uma barreira de Schottky é a altura da barreira de Schottky, denotada por ϕ_B (veja a figura). Onde o valor de ϕ_B depende da combinação de metal e semicondutor.

Figura 4.7: Diagrama esquemático interface metal-semicondutor, onde vemos a barreira de Schottky (onde e está associado aos elétrons e h aos buracos). Fonte: própria.



¹Nem todas as junções metal-semicondutor formam uma barreira de Schottky retificadora; uma junção metal-semicondutor que conduz corrente em ambas as direções sem retificação, grande parte devido à sua barreira Schottky ser muito baixa, é chamada de contato ôhmico. Para uma altura de barreira Schottky suficientemente grande, onde ϕ_B é significativamente maior que a energia térmica $k_B T$, o semicondutor é drenado próximo ao metal e se comporta como uma barreira Schottky [126].

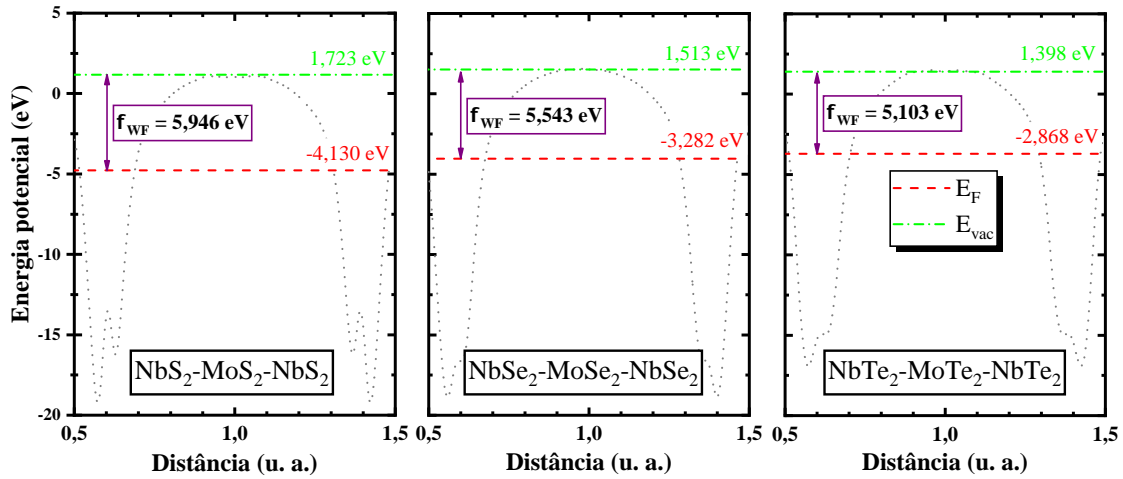
A altura da barreira Schottky é definida diferentemente para semicondutores do tipo n e do tipo p. Para semicondutores do tipo n, os elétrons próximos ao seu mínimo da banda de condução (CBM) são os principais responsáveis pela condução elétrica e, para os semicondutores do tipo p, os buracos próximos ao máximo da banda de valência (VBM) carregam a maior parte da corrente [127], desse modo as alturas de barreira Schottky do tipo n e do tipo p são idealmente relacionadas entre si como:

$$\phi_B^e + \phi_B^h = E'_g \quad (4.1)$$

Para uma primeira aproximação, a regra de Schottky-Mott (SM) prevê que a barreira entre um metal e um semicondutor seja proporcional à diferença da função trabalho de vácuo do metal e da afinidade de elétrons de vácuo do semicondutor [128],

$$\phi_{WF} = E_{vac} - E_F, \quad (4.2)$$

Figura 4.8: Representação gráfica da energia potencial associada as HSL onde podemos ver função trabalho, ϕ_{WF} , resultante da diferença entre a energia potencial no vácuo, E_{vac} e a energia de Fermi, E_F , associada ao plano metálico. Fonte: própria.



onde a altura da barreira será dada pela equação 4.3:

$$\phi_{B,SM}^e = E_{CBM}^{SC} - \phi_{WF} \quad (4.3)$$

$$\phi_{B,SM}^h = \phi_{WF} - E_{VBM}^{SC} \quad (4.4)$$

Contudo, na prática, para a maioria das interfaces metal-semicondutor a barreira SM foi comprovada como insuficiente em prever as alturas reais da barreira na interface metal/semicondutor das heterojunções 2D como podemos ver nos trabalhos: [77, 129]. Para superar essa discrepância, vários métodos foram desenvolvidos para calcular a barreira Schottky real. Dentre esses métodos temos o modelo de interface dupla (ID), que afirma que a barreira Schottky de uma junção lateral depende da diferença entre a energia Fermi de toda a junção, $E_{F,HSL}$, e o CBM (ou VBM) da monocamada de semicondutores isolada [130]. A barreira Schottky ID foi calculada de acordo com a equação 4.5.

$$\phi_{B,ID}^e = E_{CBM}^{SC} - E_{F,HSL} \quad (4.5)$$

$$\phi_{B,ID}^h = E_{F,HSL} - E_{VBM}^{SC} \quad (4.6)$$

Tabela 4.2: Valores obtidos para a barreira de Schottky usando o método de interface dupla (ID) ($\phi_{B,ID}^e$ e $\phi_{B,ID}^h$), energia referente o máximo da banda de condução (E_{VBM}^{SC}) e o mínimo da banda de condução (E_{CBM}^{SC}), função trabalho (ϕ_{WS}), Energia de Fermi: HSL e metal ($E_{F,HSL}$ e E_F , respectivamente), Energia vácuo (E_{vac}) e, por fim, o *gap* de energia obtido pela com uso da equação 4.1, E'_g . Todos os valores (eV). Fonte: própria.

	$\phi_{B,ID}^e$	$\phi_{B,ID}^h$	E_{CBM}^{SC}	E_{VBM}^{SC}	ϕ_{WS}	$E_{F,HSL}$	E_F	E_{vac}	E'_g
NbS ₂ -MoS ₂ -NbS ₂	2,315	-0,643	-2,458	-4,130	5,947	-4,773	-4,130	1,723	1,672
NbSe ₂ -MoSe ₂ -NbSe ₂	2,221	-0,748	-1,808	-3,282	5,543	-4,030	-3,282	1,513	1,473
NbTe ₂ -MoTe ₂ -NbTe ₂	2,013	-0,837	-1,693	-2,868	5,104	-3,706	-2,868	1,398	1,175

Os resultados obtidos para barreira de Schottky usando o modelo ID podem ser vistos na tabela 4.2. Vemos a seguinte situação, como os materiais semicondutores usados são do tipo “p”, para que ocorra transporte eletrônico da região metálica para região semicondutora é necessário que os elétrons vençam uma barreira de potencial na ordem de -0,643 eV, -0,748 eV e -0,837 eV para as HSL NbS₂-MoS₂-NbS₂, NbSe₂-MoSe₂-NbSe₂ e NbTe₂-MoTe₂-NbTe₂, respectivamente, evidenciando a característica retificadora desse sistema. Além disso, observa-se que os valores obtidos para o *gap* de energia calculados via barreira de Schottky, E'_g , estão de acordo com os obtidos para os *gaps* referentes as monocamadas semicondutoras isoladas, E_g , valores esses mostrados tanto nas figuras 3.5 quanto na tabela 3.3.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Concluimos, esta dissertação, analisando os resultados obtidos, através da teoria do funcional da densidade com o uso do funcional GGA-PBE, para as propriedades estruturais e eletrônicas das monocamadas hexagonais isoladas de dichalogenetos de metais de transição e para as heteroestruturas laterais (HSL) formadas pela heterojunção dos planos bidimensionais de materiais baseados TMDC com características semicondutoras (MoX_2) a um outro plano de TMDC com características metálicas (NbX_2) em que para ambos os casos: $X = \text{S}, \text{Se}$ ou Te e com uma interface zigzag entre os planos.

Ao analisar as propriedades estruturais para as monocamadas vemos que os valores obtidos para a distância de ligação entre o metal de transição e o calcogênio está de acordo com os valores encontrados na literatura, isso também acontece para a espessura da monocamada, ou seja, a distância entre os átomos de calcogênios. Todavia quando temos a HSL vemos que surge uma distorção na distancia entre os átomos de metal de transição e os calcogênios, isso é devido aos diferentes parâmetros de rede e da interação entre os planos de diferentes materiais.

Nas propriedades eletrônicas de estrutura de bandas e densidade de estados (pDOS e DOS) para as monocamadas vemos que os materiais que contem o átomo molibdênio apresentam características de semicondutores onde para as estruturas: MoS_2 , MoSe_2 e MoTe_2

encontramos os *gaps* diretos de 1.672 eV, 1.473 eV e 1.175 eV, respectivamente, esse comportamento é visto na figura 3.5 e na tabela 3.3. Já para os materiais que contem o átomo de Nióbio: NbS₂, NbSe₂ e NbTe₂, vemos que todos apresentam características de metais, visto na figura 3.6. Ambos os resultados já eram previsto na literatura. No tocante as HSL formadas pela junção desses materiais vemos que estas assumem a características metálicas.

Nos mapas de cores plotados para a diferença de densidade eletrônica sobre a HSL vistos na figura 4.6, vemos que há um acúmulo de elétrons sobre os canais metálicos formados pelos planos NbX₂, mais que isso, existem uma maior concentração de elétrons na junção com os canais semicondutores formados pelos planos MoX₂, estes que apresentam carga líquida positiva. Isso nos revela o confinamento eletrônico na região metálica.

Para a barreira de Schottky, ainda nas propriedades eletrônicas, vemos a seguinte situação: para que ocorra transporte eletrônico da região metálica para região semicondutora é necessário que os elétrons vençam uma barreira de potencial na ordem de -0,643 eV, -0,748 eV e -0,837 eV para as HSL NbS₂-MoS₂-NbS₂, NbSe₂-MoSe₂-NbSe₂ e NbTe₂-MoTe₂-NbTe₂, respectivamente. Evidenciando a característica retificadora desse sistema. Além disso, observa-se que os valores obtidos para o *gap* de energia calculados via barreira de Schottky, E'_g estão de acordo com os obtidos para os *gaps* referentes as monocamadas semicondutoras isoladas, E_g , valores esses mostrados tanto nas figuras 3.5 quanto na tabela 3.3.

Uma possível aplicação para essas HSL, dada as características vistas, seria usa-las HSL como substrato para modulação da velocidade de Fermi em outros materiais, tais como o grafeno, no qual o plano de grafeno ficaria localizado sobre a HSL interagindo através de forças de van der Waals. Em trabalhos futuros pretendemos calcular uma HSL análoga a essa com a ordenação semicondutor-metal-semicondutor. Além disso, podemos considerar nos cálculos para essas HSL as contribuições de *spin* separadamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Resag. *Feynman and His Physics: The Life and Science of an Extraordinary Man*. Springer Biographies. Springer International Publishing, 2019.
- [2] Andreas Leson. **There is plenty of room at the bottom**. *Vak. Forsch. und Prax.*, 17(3):123, 2005.
- [3] J. E. Hulla, S. C. Sahu, and A. W. Hayes. **Nanotechnology: History and future**. *Hum. Exp. Toxicol.*, 34(12):1318–1321, 2015.
- [4] Mircea Dragoman and Daniela Dragoman. *2D Nanoelectronics*. NanoScience and Technology. Springer International Publishing, Cham, 2017.
- [5] Henrique Eisi Toma. *Nanotecnologia molecular - materiais e dispositivos*. Blucher, 2016.
- [6] Mans Ehrenberg, Eric Betzig, Stefan W Hell, and William E Moerner. **How the optical microscope became a nanoscope**. *R. Swedish Acad. Sci.*, 50005:1–15, 2014.
- [7] Mahmoud Nasrollahzadeh, Zahra Issaabadi, Mohaddeseh Sajjadi, S. Mohammad Sajjadi, and Monireh Atarod. **Types of Nanostructures**. In *Interface Sci. Technol.*, volume 28, pages 29–80. Elsevier Ltd., 1 edition, 2019.

- [8] Zhepeng Zhang, Pengfei Yang, Min Hong, Shaolong Jiang, Guanchao Zhao, Jianping Shi, Qin Xie, and Yanfeng Zhang. **Recent progress in the controlled synthesis of 2D metallic transition metal dichalcogenides.** *Nanotechnology*, 30(18):182002, may 2019.
- [9] Zibiao Li and Swee Liang Wong. **Functionalization of 2D transition metal dichalcogenides for biomedical applications.** *Mater. Sci. Eng. C*, 70:1095–1106, jan 2017.
- [10] Douglas Natelson. *Nanostructures and Nanotechnology*. Cambridge University Press, 2015.
- [11] Yuantao Pei, Liang Huang, Junkai Wang, Lei Han, Shuwen Li, Shaowei Zhang, and Haijun Zhang. **Recent progress in the synthesis and applications of 2D metal nanosheets.** *Nanotechnology*, 30(22):222001, may 2019.
- [12] K. S. Novoselov. **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.** *Science*, 306(5696):666–669, oct 2004.
- [13] Runzhang Xu, Xiaolong Zou, Bilu Liu, and Hui-Ming Cheng. **Computational design and property predictions for two-dimensional nanostructures.** *Mater. Today*, 21(4):391–418, may 2018.
- [14] A. Kumar and P. K. Ahluwalia. **Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors.** *Eur. Phys. J. B*, 85(6):186, jun 2012.
- [15] Sheneve Z. Butler, Shawna M. Hollen, Linyou Cao, Yi Cui, Jay A. Gupta, Humberto R. Gutiérrez, Tony F. Heinz, Seung Sae Hong, Jiaxing Huang, Ariel F. Ismach, Ezekiel Johnston-Halperin, Masaru Kuno, Vladimir V. Plashnitsa, Richard D. Robinson, Rodney S. Ruoff, Sayeef Salahuddin, Jie Shan, Li Shi, Michael G. Spencer, Mauricio Terrones, Wolfgang Windl, and Joshua E. Goldberger. **Progress, Challen-**

- ges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano*, 7(4):2898–2926, apr 2013.
- [16] Sohail Ahmad and Sugata Mukherjee. **A Comparative Study of Electronic Properties of Bulk MoS₂ and Its Monolayer Using DFT Technique: Application of Mechanical Strain on MoS₂ Monolayer.** *Graphene*, 03(04):52–59, 2014.
- [17] Riemannian Geometry and Geometric Analysis. *Advanced 2D Materials*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, jul 2016.
- [18] Yuan Cao, Valla Fatemi, Shiang Fang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Efthimios Kaxiras, and Pablo Jarillo-Herrero. **Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices.** *Nature*, 556(7699):43–50, apr 2018.
- [19] Ganesh R. Bhimanapati, Zhong Lin, Vincent Meunier, Yeonwoong Jung, Judy Cha, Saptarshi Das, Di Xiao, Youngwoo Son, Michael S. Strano, Valentino R. Cooper, Liangbo Liang, Steven G. Louie, Emilie Ringe, Wu Zhou, Steve S. Kim, Rajesh R. Naik, Bobby G. Sumpter, Humberto Terrones, Fengnian Xia, Yeliang Wang, Jun Zhu, Deji Akinwande, Nasim Alem, Jon A. Schuller, Raymond E. Schaak, Mauricio Terrones, and Joshua A. Robinson. **Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene.** *ACS Nano*, 9(12):11509–11539, dec 2015.
- [20] Roman V. Gorbachev, Ibtisam Riaz, Rahul R. Nair, Rashid Jalil, Liam Britnell, Branson D. Belle, Ernie W. Hill, Kostya S. Novoselov, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Andre K. Geim, and Peter Blake. **Hunting for monolayer boron nitride: Optical and raman signatures.** *Small*, 7(4):465–468, 2011.
- [21] Mingsheng Xu, Tao Liang, Minmin Shi, and Hongzheng Chen. **Graphene-Like Two-Dimensional Materials.** *Chem. Rev.*, 113(5):3766–3798, may 2013.
- [22] Shengli Zhang, Zhong Yan, Yafei Li, Zhongfang Chen, and Haibo Zeng. **Atomically Thin Arsenene and Antimonene: Semimetal-Semiconductor and Indirect-Direct Band-Gap Transitions.** *Angew. Chemie Int. Ed.*, 54(10):3112–3115, mar 2015.

- [23] Elizabeth Gibney. **The super materials that could trump graphene.** *Nature*, 522(7556):274–276, jun 2015.
- [24] Wonbong Choi, Nitin Choudhary, Gang Hee Han, Juhong Park, Deji Akinwande, and Young Hee Lee. **Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications.** *Mater. Today*, 20(3):116–130, apr 2017.
- [25] Alexander V. Kolobov and Junji Tominaga. *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*, volume 239 of *Springer Series in Materials Science*. Springer International Publishing, Cham, 2016.
- [26] Z.M. Wang. *MoS₂: Materials, Physics, and Devices*. Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology. Springer International Publishing, 2013.
- [27] Rui Dong and Irma Kuljanishvili. **Review Article: Progress in fabrication of transition metal dichalcogenides heterostructure systems.** *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, 35(3):030803, may 2017.
- [28] C. Ataca, H. Şahin, and S. Ciraci. **Stable, Single-Layer MX₂ Transition-Metal Oxides and Dichalcogenides in a Honeycomb-Like Structure.** *J. Phys. Chem. C*, 116(16):8983–8999, apr 2012.
- [29] Ruitao Lv, Joshua A. Robinson, Raymond E. Schaak, Du Sun, Yifan Sun, Thomas E. Mallouk, and Mauricio Terrones. **Transition Metal Dichalcogenides and Beyond: Synthesis, Properties, and Applications of Single- and Few-Layer Nanosheets.** *Acc. Chem. Res.*, 48(1):56–64, jan 2015.
- [30] Weijie Zhao, Ricardo Mendes Ribeiro, and Goki Eda. **Electronic Structure and Optical Signatures of Semiconducting Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets.** *Acc. Chem. Res.*, 48(1):91–99, jan 2015.
- [31] Xidong Duan, Chen Wang, Anlian Pan, Ruqin Yu, and Xiangfeng Duan. **Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: opportunities and challenges.** *Chem. Soc. Rev.*, 44(24):8859–8876, 2015.

- [32] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F. Heinz. **Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor.** *Phys. Rev. Lett.*, 105(13):136805, sep 2010.
- [33] Sihan Zhao, Takato Hotta, Takashi Koretsune, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Katsuaki Sugawara, Takashi Takahashi, Hisanori Shinohara, and Ryo Kitaura. **Two-dimensional metallic NbS₂ : growth, optical identification and transport properties.** *2D Mater.*, 3(2):025027, may 2016.
- [34] Hai He, Pengfei Lu, Liyuan Wu, Chunfang Zhang, Yuxin Song, Pengfei Guan, and Shumin Wang. **Structural Properties and Phase Transition of Na Adsorption on Monolayer MoS₂.** *Nanoscale Res. Lett.*, 11(1):330, dec 2016.
- [35] Ashok Kumar and P.K. Ahluwalia. **A first principle Comparative study of electronic and optical properties of 1H – MoS₂ and 2H – MoS₂.** *Mater. Chem. Phys.*, 135(2-3):755–761, aug 2012.
- [36] M. Kan, J. Y. Wang, X. W. Li, S. H. Zhang, Y. W. Li, Y. Kawazoe, Q. Sun, and P. Jena. **Structures and Phase Transition of a MoS₂ Monolayer.** *J. Phys. Chem. C*, 118(3):1515–1522, jan 2014.
- [37] S.S. Coutinho, M.S. Tavares, C.A. Barboza, N.F. Frazão, E. Moreira, and David L. Azevedo. **3R and 2H polytypes of MoS₂: DFT and DFPT calculations of structural, optoelectronic, vibrational and thermodynamic properties.** *J. Phys. Chem. Solids*, 111(July):25–33, dec 2017.
- [38] Sajedeh Manzeli, Dmitry Ovchinnikov, Diego Pasquier, Oleg V. Yazyev, and Andras Kis. **2D transition metal dichalcogenides.** *Nat. Rev. Mater.*, 2(8):17033, aug 2017.
- [39] Yong Xu, Yin Li, Xi Chen, Chunfang Zhang, Ru Zhang, and Pengfei Lu. **First-principle study of hydrogenation on monolayer MoS₂.** *AIP Adv.*, 6(7):075001, jul 2016.
- [40] Roscoe G. Dickinson and Linus Pauling. **The crystal structure of Molybdenite.** *J. Am. Chem. Soc.*, 45(6):1466–1471, jun 1923.

- [41] Alejandro Molina-Sánchez, Kerstin Hummer, and Ludger Wirtz. **Vibrational and optical properties of MoS₂ : From monolayer to bulk.** *Surf. Sci. Rep.*, 70(4):554–586, dec 2015.
- [42] C. Ataca, M. Topsakal, E. Aktürk, and S. Ciraci. **A Comparative Study of Lattice Dynamics of Three- and Two-Dimensional MoS₂.** *J. Phys. Chem. C*, 115(33):16354–16361, aug 2011.
- [43] Yu Zhang, Lei Yin, Junwei Chu, Tofik Ahmed Shifa, Jing Xia, Feng Wang, Yao Wen, Xueying Zhan, Zhenxing Wang, and Jun He. **Edge-Epitaxial Growth of 2D NbS₂ -WS₂ Lateral Metal-Semiconductor Heterostructures.** *Adv. Mater.*, 30(40):1803665, oct 2018.
- [44] C. Liu and R. F Frindt. **Anisotropic optical-absorption studies of NbS₂ single-layer suspensions aligned in a magnetic field.** *Phys. Rev. B*, 31:4086–4088, Mar 1985.
- [45] Yungang Zhou, Zhiguo Wang, Ping Yang, Xiaotao Zu, Li Yang, Xin Sun, and Fei Gao. **Tensile Strain Switched Ferromagnetism in Layered NbS₂ and NbSe₂.** *ACS Nano*, 6(11):9727–9736, nov 2012.
- [46] Adrien Allain, Jiahao Kang, Kaustav Banerjee, and Andras Kis. **Electrical contacts to two-dimensional semiconductors.** *Nat. Mater.*, 14(12):1195–1205, dec 2015.
- [47] Manish Chhowalla, Hyeon Suk Shin, Goki Eda, Lain-Jong Li, Kian Ping Loh, and Hua Zhang. **The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets.** *Nat. Chem.*, 5(4):263–275, apr 2013.
- [48] Alexander V. Kolobov and Junji Tominaga. *Chalcogenides*, volume 164 of *Springer Series in Materials Science*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012.
- [49] Gurinder Kaur Ahluwalia. *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*. Springer International Publishing, Cham, 2017.
- [50] Jianwei Wang, Zhiqiang Li, Haiyuan Chen, Guangwei Deng, and Xiaobin Niu. **Recent Advances in 2D Lateral Heterostructures.** *Nano-Micro Lett.*, 11(1):48, dec 2019.

- [51] Jiadong Zhou, Bijun Tang, Junhao Lin, Danhui Lv, Jia Shi, Linfeng Sun, Qingsheng Zeng, Lin Niu, Fucui Liu, Xiaowei Wang, Xinfeng Liu, Kazu Suenaga, Chuanhong Jin, and Zheng Liu. **Morphology Engineering in Monolayer MoS₂-WS₂ Lateral Heterostructures**. *Adv. Funct. Mater.*, 28(31):1801568, aug 2018.
- [52] O. Ávalos-Ovando, D. Mastrogiuseppe, and S. E. Ulloa. **Lateral heterostructures and one-dimensional interfaces in 2D transition metal dichalcogenides**. *J. Phys. Condens. Matter*, 31(21):213001, may 2019.
- [53] Kun Chen, Xi Wan, Jinxiu Wen, Weiguang Xie, Zhiwen Kang, Xiaoliang Zeng, Huanjun Chen, and Jian-Bin Xu. **Electronic Properties of MoS₂-WS₂ Heterostructures Synthesized with Two-Step Lateral Epitaxial Strategy**. *ACS Nano*, 9(10):9868–9876, oct 2015.
- [54] Qingqing Ji, Yu Zhang, Yanfeng Zhang, and Zhongfan Liu. **Chemical vapour deposition of group-VIB metal dichalcogenide monolayers: engineered substrates from amorphous to single crystalline**. *Chem. Soc. Rev.*, 44(9):2587–2602, 2015.
- [55] Xidong Duan, Chen Wang, Jonathan C. Shaw, Rui Cheng, Yu Chen, Honglai Li, Xueping Wu, Ying Tang, Qinling Zhang, Anlian Pan, Jianhui Jiang, Ruqing Yu, Yu Huang, and Xiangfeng Duan. **Lateral epitaxial growth of two-dimensional layered semiconductor heterojunctions**. *Nat. Nanotechnol.*, 9(12):1024–1030, dec 2014.
- [56] Farman Ullah, Yumin Sim, Chinh Tam Le, Maeng-Je Seong, Joon I. Jang, Sonny H. Rhim, Bien Cuong Tran Khac, Koo-Hyun Chung, Kibog Park, Yangjin Lee, Kwanpyo Kim, Hu Young Jeong, and Yong Soo Kim. **Growth and Simultaneous Valleys Manipulation of Two-Dimensional MoSe₂-WSe₂ Lateral Heterostructure**. *ACS Nano*, 11(9):8822–8829, sep 2017.
- [57] Zhengwei Zhang, Peng Chen, Xidong Duan, Ketao Zang, Jun Luo, and Xiangfeng Duan. **Robust epitaxial growth of two-dimensional heterostructures, multiheterostructures, and superlattices**. *Science (80-.)*, 357(6353):788–792, 2017.

- [58] Xin Zhang, Xiao-Fen Qiao, Wei Shi, Jiang-Bin Wu, De-Sheng Jiang, and Ping-Heng Tan. **Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material.** *Chem. Soc. Rev.*, 44(9):2757–2785, 2015.
- [59] Jing Zhang, LuoJun Du, Shun Feng, Run-Wu Zhang, Bingchen Cao, Chenji Zou, Yu Chen, Mengzhou Liao, Baile Zhang, Shengyuan A. Yang, Guangyu Zhang, and Ting Yu. **Enhancing and controlling valley magnetic response in MoS₂/WS₂ heterostructures by all-optical route.** *Nat. Commun.*, pages 1–8, 2019.
- [60] Xiang Hou, Huawei Chen, Zhenhan Zhang, Shuiyuan Wang, and Peng Zhou. **2D Atomic Crystals: A Promising Solution for Next-Generation Data Storage.** *Adv. Electron. Mater.*, 1800944:1800944, mar 2019.
- [61] Xiongfei Song, Zhongxun Guo, Qiaochu Zhang, Peng Zhou, Wenzhong Bao, and David Wei Zhang. **Progress of Large-Scale Synthesis and Electronic Device Application of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides.** *Small*, 13(35):1700098, sep 2017.
- [62] Deep Jariwala, Vinod K Sangwan, Lincoln J Lauhon, Tobin J Marks, and Mark C Hersam. **Emerging Device Applications for Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides.** *ACS Nano*, 8(2):1102–1120, feb 2014.
- [63] Nourdine Zibouche, Agnieszka Kuc, Janice Musfeldt, and Thomas Heine. **Transition-metal dichalcogenides for spintronic applications.** *Ann. Phys.*, 526(9-10):395–401, oct 2014.
- [64] Yi-Han Wang, Ke-Jing Huang, and Xu Wu. **Recent advances in transition-metal dichalcogenides based electrochemical biosensors: A review.** *Biosens. Bioelectron.*, 97(May):305–316, nov 2017.
- [65] Oscar Ávalos-Ovando, Diego Mastrogiuseppe, and Sergio E. Ulloa. **Lateral interfaces of transition metal dichalcogenides: A stable tunable one-dimensional physics platform.** *Phys. Rev. B*, 99(3):035107, jan 2019.

- [66] Hao Jin, Vincent Michaud-Rioux, Zhi-Rui Gong, Langhui Wan, Yadong Wei, and Hong Guo. **Size dependence in two-dimensional lateral heterostructures of transition metal dichalcogenides.** *J. Mater. Chem. C*, 7(13):3837–3842, 2019.
- [67] Qianwen Wang, Ping Wu, Gengyu Cao, and Min Huang. **First-principles study of the structural and electronic properties of MoS₂-WS₂ and MoS₂-MoTe₂ monolayer heterostructures.** *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 46(50), 2013.
- [68] Jun Kang, Hasan Sahin, and François M. Peeters. **Tuning Carrier Confinement in the MoS₂ /WS₂ Lateral Heterostructure.** *J. Phys. Chem. C*, 119(17):9580–9586, apr 2015.
- [69] Jun Kang, Sefaattin Tongay, Jian Zhou, Jingbo Li, and Junqiao Wu. **Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors.** *Appl. Phys. Lett.*, 102(1):012111, jan 2013.
- [70] Bin Amin, Thaneshwor P. Kaloni, Georg Schreckenbach, and Michael S. Freund. **Materials properties of out-of-plane heterostructures of MoS₂ -WSe₂ and WS₂ -MoSe₂.** *Appl. Phys. Lett.*, 108(6):063105, feb 2016.
- [71] Chendong Zhang, Yuxuan Chen, Jing-Kai Huang, Xianxin Wu, Lain-Jong Li, Wang Yao, Jerry Tersoff, and Chih-Kang Shih. **Visualizing band offsets and edge states in bilayer–monolayer transition metal dichalcogenides lateral heterojunction.** *Nat. Commun.*, 7(1):10349, apr 2016.
- [72] Yu Li Huang, Yu Jie Zheng, Zhibo Song, Dongzhi Chi, Andrew T. S. Wee, and Su Ying Quek. **The organic–2D transition metal dichalcogenide heterointerface.** *Chem. Soc. Rev.*, 47(9):3241–3264, 2018.
- [73] Guangqian Ding, Junjie He, G. Y. Gao, and Kailun Yao. **Two-dimensional MoS₂ -MoSe₂ lateral superlattice with minimized lattice thermal conductivity.** *J. Appl. Phys.*, 124(16):165101, oct 2018.
- [74] Jingwei Xiao, Yu Zhang, Huanjun Chen, Ningsheng Xu, and Shaozhi Deng. **Enhanced**

- Performance of a Monolayer MoS₂/WSe₂ Heterojunction as a Photoelectrochemical Cathode.** *Nano-Micro Lett.*, 10(4):60, oct 2018.
- [75] Qilong Sun, Ying Dai, Na Yin, Lin Yu, Yandong Ma, Wei Wei, and Baibiao Huang. **Two-dimensional square transition metal dichalcogenides with lateral heterostructures.** *Nano Res.*, 10(11):3909–3919, nov 2017.
- [76] Tianchao Niu and Ang Li. **From two-dimensional materials to heterostructures.** *Prog. Surf. Sci.*, 90(1):21–45, feb 2015.
- [77] Gabriela Ben-Melech Stan and Maytal Caspary Toroker. **Lateral Chemical Bonding in Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenide Metal/Semiconductor Heterostructures.** *J. Phys. Chem. C*, 122(10):5401–5410, mar 2018.
- [78] Wei Sun Leong, Qingqing Ji, Nannan Mao, Yimo Han, Haozhe Wang, Aaron J. Goodman, Antoine Vignon, Cong Su, Yunfan Guo, Pin-Chun Shen, Zhenfei Gao, David A. Muller, William A. Tisdale, and Jing Kong. **Synthetic Lateral Metal-Semiconductor Heterostructures of Transition Metal Disulfides.** *J. Am. Chem. Soc.*, 140(39):12354–12358, oct 2018.
- [79] Zhixiong Yang, Jiangling Pan, Qi Liu, Nannan Wu, Mengli Hu, and Fangping Ouyang. **Electronic structures and transport properties of a MoS₂-NbS₂ nanoribbon lateral heterostructure.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(2):1303–1310, 2017.
- [80] Yang Xu, Ayaz Ali, Khurram Shehzad, Nan Meng, Mingsheng Xu, Yuhan Zhang, Xinran Wang, Chuanhong Jin, Hongtao Wang, Yuzheng Guo, Zongyin Yang, Bin Yu, Yuan Liu, Qiyuan He, Xiangfeng Duan, Xiaomu Wang, Ping Heng Tan, Weida Hu, Hai Lu, and Tawfique Hasan. **Solvent-Based Soft-Patterning of Graphene Lateral Heterostructures for Broadband High-Speed Metal–Semiconductor–Metal Photodetectors.** *Adv. Mater. Technol.*, 2(2):1–8, 2017.
- [81] Everson S. Souza, Wanderlã L. Scopel, and Roberto H. Miwa. **Probing the local interface properties at a graphene–MoSe₂ in-plane lateral heterostructure: an ab initio study.** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20(26):17952–17960, 2018.

- [82] A. Basak, D. Das, D. Sen, and K.K. Chattopadhyay. **Theoretical insights into the electronic and magnetic behaviors of the metal substituted 1H-MoS₂ systems: Their potential towards CO adsorption and sensing.** *Comput. Mater. Sci.*, 95:399–407, dec 2014.
- [83] J. A. Reyes-Retana and F. Cervantes-Sodi. **Spin-orbital effects in metal-dichalcogenide semiconducting monolayers.** *Sci. Rep.*, 6(1):24093, apr 2016.
- [84] 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(3):033305, jan 2012.
- [85] Lei Yang, Chenggen Xie, Juncheng Jin, Rai Ali, Chao Feng, Ping Liu, and Bin Xiang. **Properties, Preparation and Applications of Low Dimensional Transition Metal Dichalcogenides.** *Nanomaterials*, 8(7):463, jun 2018.
- [86] 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.** *Phys. B Condens. Matter*, 406(11):2254–2260, may 2011.
- [87] Qing Hua Wang, Kouros Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman, and Michael S. Strano. **Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides.** *Nat. Nanotechnol.*, 7(11):699–712, nov 2012.
- [88] Joseph Almog. *A Primer in Density Functional Theory*, volume 620 of *Lecture Notes in Physics*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003.
- [89] David S. Sholl and Janice A. Steckel. *Density Functional Theory*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, mar 2009.
- [90] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Quantum Mechanics, 2 Volume Set*. Wiley, 1992.

- [91] Wolfram Koch and Max C Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, volume 3. Wiley, jul 2001.
- [92] D.J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. Pearson international edition. Pearson Prentice Hall, 2005.
- [93] W.J. Moore and W.J. Moore. *Schrödinger: Life and Thought*. Cambridge University Press, 1992.
- [94] N. Zettili. *Quantum Mechanics: Concepts and Applications*. Wiley, 2009.
- [95] J.D.M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto. *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional*. Livraria da Física, 2004.
- [96] L. Alcacer. *Introdução à Mecânica Quântica: com aplicações à química computacional moderna*. Livraria da Física, 2012.
- [97] P. Hohenberg and W. Kohn. **Inhomogeneous Electron Gas**. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, nov 1964.
- [98] W. Kohn and L. J. Sham. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects**. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, nov 1965.
- [99] John A. Pople. **Nobel Lecture: Quantum chemical models**. *Reviews of Modern Physics*, 71(5):1267–1274, 1999.
- [100] Reiner M. Dreizler and Eberhard K. U. Gross. *Density Functional Theory*, volume 32. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1990.
- [101] Takao Tsuneda. *Density functional theory in quantum chemistry*, volume 9784431548. Springer, 2013.
- [102] Christopher J. Cramer and Donald G. Truhlar. **Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry**. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11(46):10757, 2009.

- [103] Nelson H. Morgon e Rogerio Custodio. **Teoria do Funcional de Densidade**. *Quim. Nova*, 18:44–55, 1994.
- [104] Kieron Burke. **Perspective on density functional theory**. *J. Chem. Phys.*, 136(15):150901, apr 2012.
- [105] Alberto Castro, Heiko Appel, Micael Oliveira, Carlo A. Rozzi, Xavier Andrade, Florian Lorenzen, M. A. L. Marques, E. K. U. Gross, and Angel Rubio. **Octopus: a tool for the application of time-dependent density functional theory**. *Phys. status solidi*, 243(11):2465–2488, sep 2006.
- [106] Klaus Capelle. **A bird’s-eye view of density-functional theory**. *Brazilian J. Phys.*, 36(4a):1318–1343, dec 2006.
- [107] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. **Generalized Gradient Approximation Made Simple**. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, oct 1996.
- [108] N.W. Ashcroft, M. Ashcroft, D. Wei, N.D. Mermin, and Cengage Learning. **Solid State Physics: Revised Edition**. CENGAGE Learning Asia, 2016.
- [109] C. Kittel, P. McEuen, and John Wiley & Sons. **Introduction to Solid State Physics**. John Wiley & Sons, Limited, 2018.
- [110] Hande Toffoli. **Lectures Notes - Density Functional Theory**. Lectures, Department of Physics Middle East Technical University, 2012.
- [111] K. Watari and A. Fazzio. **Introdução A Teoria De Grupos: Aplicada em moléculas e sólidos**. UFSM, 2009.
- [112] Stephan Kümmel and Leor Kronik. **Orbital-dependent density functionals: Theory and applications**. *Rev. Mod. Phys.*, 80(1):3–60, jan 2008.
- [113] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. **Norm-Conserving Pseudopotentials**. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20):1494–1497, nov 1979.

- [114] J. S. Lin, A. Qteish, M. C. Payne, and V. Heine. **Optimized and transferable nonlocal separable ab initio pseudopotentials.** *Phys. Rev. B*, 47(8):4174–4180, feb 1993.
- [115] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, and M.C. Payne. **First principles methods using CASTEP.** *Z. Kristall.*, 220:567–570, 2005.
- [116] B. G. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie, and M. L. Cohen. **Relaxation of crystals with the quasi-Newton method.** *J. Comput. Phys.*, 131:233–240, 1997.
- [117] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T.A. Arias, and J. D. Joannopoulos. **Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations - molecular-dynamics and conjugate gradients.** *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045–1097, 1992.
- [118] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. **Special points for Brillouin-zone integrations.** *Phys. Rev. B*, 13(12):5188–5192, jun 1976.
- [119] Andrew M. Rappe, Karin M. Rabe, Efthimios Kaxiras, and J. D. Joannopoulos. **Optimized pseudopotentials.** *Phys. Rev. B*, 41(2):1227–1230, jan 1990.
- [120] S.H. Simon. *The Oxford Solid State Basics*. OUP Oxford, 2013.
- [121] Th Böker, R. Severin, A. Müller, C. Janowitz, R. Manzke, D. Voß, P. Krüger, A. Mazur, and J. Pollmann. **Band structure of MoS₂, MoSe₂ and alpha-MoTe₂ Angle-resolved photoelectron spectroscopy and ab initio calculations.** *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 64(23):1–11, 2001.
- [122] Anupama B. Kaul. **Two-dimensional layered materials: Structure, properties, and prospects for device applications.** *J. Mater. Res.*, 29(3):348–361, feb 2014.
- [123] C. Ataca and S. Ciraci. **Functionalization of Single-Layer MoS₂ Honeycomb Structures.** *J. Phys. Chem. C*, 115(27):13303–13311, jul 2011.
- [124] E. Steiner. **Density difference maps in quantum chemistry.** *Theor. Chim. Acta*, 60(6):561–572, 1982.

- [125] Tingting Zhou, Chuanzhen Huang, and Mingdong Yi. **First-principle calculation of Al₂O₃(012)/SiC(310) interface model.** *Mater. Sci. Forum*, 896 MSF:120–127, 2017.
- [126] Raymond T. Tung. **The physics and chemistry of the Schottky barrier height.** *Appl. Phys. Rev.*, 1(1):011304, mar 2014.
- [127] B.J. Skromme. **Junctions and Barriers.** In *Encycl. Mater. Sci. Technol.*, pages 1–12. Elsevier, 2003.
- [128] N. F. MOTT. **The theory of crystal rectifiers.** *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, 171(944):27–38, may 1939.
- [129] Yuanyuan Pan, Sibai Li, Meng Ye, Ruge Quhe, Zhigang Song, Yangyang Wang, Jiabin Zheng, Feng Pan, Wanlin Guo, Jinbo Yang, and Jing Lu. **Interfacial Properties of Monolayer MoSe₂-Metal Contacts.** *J. Phys. Chem. C*, 120(24):13063–13070, jun 2016.
- [130] Jiahao Kang, Wei Liu, Deblina Sarkar, Debdeep Jena, and Kaustav Banerjee. **Computational Study of Metal Contacts to Monolayer Transition-Metal Dichalcogenide Semiconductors.** *Phys. Rev. X*, 4(3):031005, jul 2014.
- [131] K. Huang. *Statistical Mechanics*. Wiley India Pvt. Limited, 2 edition, 2008.
- [132] José Diêgo Marques de Lima. *Simulação Computacional da Interação Glifosato-C60 em Meio Aquoso*. Monografia, Universidade Federal de Campina Grande - Centro de Educação e Saúde, 2018.
- [133] R.K. Pathria and P.D. Beale. *Statistical Mechanics*. Elsevier Science, 2011.
- [134] J.J. Sakurai and J. Napolitano. *Modern Quantum Mechanics*. Cambridge University Press, 2017.
- [135] G.B. Arfken, H.J. Weber, and F.E. Harris. *Mathematical Methods for Physicists: A Comprehensive Guide*. Elsevier Science, 2011.

APÊNDICE A

APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Na aproximação de Born-Oppenheimer usamos o fato que a massa do núcleo é consideravelmente maior do que a massa do elétron, e assim podemos afirmar que a energia cinética associada aos núcleos é praticamente nula em relação a energia cinética dos elétrons, sendo assim toda energia cinética do átomo será atribuída aos elétrons [95]. Além disso, como estamos considerando os núcleos praticamente imóveis, a interação entre núcleos permanecerá fixa, e assim o potencial entre núcleos dependerá somente das suas coordenadas e terá seu valor constante (v_{nn}). Logo nosso Hamiltoniano pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}), \quad (\text{A.1})$$

ou ainda, explicitamente,

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j>1}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + v_{nn}. \quad (\text{A.2})$$

Esse tratamento possibilita resolver a equação de Schrödinger em função apenas das coordenadas eletrônicas.

APÊNDICE B

OPERADOR DENSIDADE

B.1 Operador densidade para estados mistos

Quando estamos trabalhando com sistemas abertos temos o que chamamos de estado mistos, que nada mais são do que uma superposição não linear dos estados quânticos. Vamos descrever um estado misto como sendo o estado que contém uma parcela p_1 de estados descritos por $|\phi_1\rangle$, uma parcela p_2 de estados descritos por $|\phi_2\rangle$, etc. e uma parcela p_j descrita por $|\phi_j\rangle$ [131, 132].

$$|\phi\rangle = p_1|\phi^1\rangle + p_2|\phi^2\rangle + \cdots + p_j|\phi^j\rangle = \sum_{i=1}^j p_i|\phi^i\rangle, \quad (\text{B.1})$$

onde o valor esperado de um observável \hat{O} seja dado em termos da probabilidade p_i como:

$$\langle\hat{O}\rangle = \sum_i \eta_i \langle\phi^i|\hat{O}|\phi^i\rangle, \quad (\text{B.2})$$

note que nesta expressão temos uma média devido a natureza probabilística da função de onda e uma média ponderada devido a mistura dos estados.

De forma geral podemos expandir em um conjunto completo $|\psi_k\rangle$, onde por meio da

relação de completeza definimos $a_k^i \equiv \langle \psi_k | \phi^i \rangle$ [92],

$$|\phi^i\rangle = \sum_k a_k^i |\psi_k\rangle. \quad (\text{B.3})$$

Segue que,

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \sum_i \eta_i \langle \phi^i | \hat{O} | \phi^i \rangle, \\ &= \sum_i \eta_i \langle \phi^i | I \hat{O} I | \phi^i \rangle, \\ &= \sum_i \eta_i \langle \phi^i | \left(\sum_k |\psi_k\rangle \langle \phi_k| \right) \hat{O} \left(\sum_{k'} |\psi_{k'}\rangle \langle \phi_{k'}| \right) | \phi^i \rangle, \\ &= \sum_{k,k'} \sum_i \eta_i \langle \phi^i | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \hat{O} | \psi_{k'} \rangle \langle \psi_{k'} | \phi^i \rangle, \\ &= \sum_{k,k'} \sum_i \eta_i a_k^{i*} a_{k'}^i \langle \psi_k | \hat{O} | \psi_{k'} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Vamos adotar que:

$$\eta_{k,k'} = \sum_i \eta_i a_k^{i*} a_{k'}^i, \quad (\text{B.5})$$

assim obtemos o valor esperado:

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_{k,k'} \eta_{k,k'} \langle \psi_k | \hat{O} | \psi_{k'} \rangle. \quad (\text{B.6})$$

Então $\eta_{k,k'}$ são o elementos do operador densidade na base $|\psi_k\rangle$, desse modo, podemos escrever

$$\eta_{k,k'} = \langle \psi_{k'} | \hat{\eta} | \psi_k \rangle. \quad (\text{B.7})$$

Portanto, denotamos o operador densidade em uma base arbitrária por

$$\hat{\eta} = \sum_{k,k'} |\psi_{k'}\rangle \eta_{k,k'} \langle \psi_k|, \quad (\text{B.8})$$

note que somente os elementos da diagonal principal, ou seja, $\eta_{k,k}$ representam a probabilidade de o sistema assumir o estado $|\psi_k\rangle$, por sua vez os elementos fora da diagonal principal, $\eta_{k,k'}$, nos fornece a probabilidade do sistema mudar seu estado de $|\psi_k\rangle$ para $|\psi_{k'}\rangle$ [133]. Entretanto, quando os estados $|\psi_k\rangle$ são ortonormais $\eta_{k,k'} = 0$, neste caso podemos escrever $\hat{\eta}$ como uma matriz diagonal [134].

$$\hat{\eta} = \sum_k |\psi_k\rangle \eta_{k,k} \langle \psi_k|. \quad (\text{B.9})$$

APÊNDICE C

O PRINCÍPIO VARIACIONAL

C.1 O princípio variacional

Em mecânica quântica, a principal tarefa é resolver a equação de Schrödinger, no entanto, a equação C.1 só tem solução exata para alguns poucos casos particulares.

$$\hat{H}\psi = E\psi, \tag{C.1}$$

Então como proceder nos casos em que não é possível obter uma solução exata? podemos usar o *princípio variacional*.

C.1.1 Aproximação da função de onda

Para obter uma solução para equação de Schrödinger vamos aproximar a função de onda por uma forma que seja mais conveniente de lidar matematicamente. Façamos:

$$\psi \approx \phi. \tag{C.2}$$

Na maioria dos casos, nós estamos interessados no estado fundamental do sistema, que denotaremos por ψ_{GS} , com energia, E_{GS} . Os estados excitados do sistema serão denotados

por $\{\psi_1, \psi_2, \dots\}$ com energias correspondentes $\{E_1, E_2, \dots\}$. Vejamos, a seguir, como obter a aproximação para ψ_{GS} . A menos que tivéssemos muita sorte, a função de onda aproximada ϕ não será mais um autovalor do operador hamiltoniano, \hat{H} . A qualidade da aproximação é avaliada com base em quão próximo o valor esperado de \hat{H} para ϕ dado por:

$$\tilde{E} = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}, \quad (\text{C.3})$$

está do autovalor da energia real, E_{GS} . Assumindo que os autoestados de \hat{H} formam uma base completa, podemos expandir qualquer função de onda em termos deles. Essa observação também se aplica à nossa aproximação, ϕ . Temos, então, a seguinte expansão:

$$|\phi\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle, \quad (\text{C.4})$$

onde c_n são os coeficientes da expansão.

Consideraremos que os auto estados $\{|\phi_n\rangle\}$ são ortonormais, sem perda de generalidade, visto que qualquer conjunto completo de autoestados pode ser construído para ser ortonormal. Então, a seguinte propriedade é satisfeita:

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{n,m}. \quad (\text{C.5})$$

Além disso, façamos uma suposição adicional de que os autovalores, $\{E_n\}$ são rotulados em ordem crescente,

$$E_{GS} \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \quad (\text{C.6})$$

ou seja, a menor energia possível está associada ao estado fundamental. Brevemente provaremos isso.

Substituindo a equação C.4 na equação C.3, obtemos o seguinte:

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}, \\ &= \frac{\sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \phi_n | \hat{H} | \phi_m \rangle}{\sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \phi_n | \phi_m \rangle}, \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\sum_{n,m} c_n^* c_m E_n \langle \phi_n | \phi_m \rangle}{\sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \phi_n | \phi_m \rangle}, \\ &= \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2}, \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

As duas últimas igualdades são resultado do fato de que $\{|\phi_{ni}\rangle\}$ são autoestados de \hat{H} e da ortonormalidade, como declarados na equação C.5. Se substituirmos agora todos os E_n na equação C.8 com E_{GS} , temos:

$$\tilde{E} = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2} \geq \frac{\sum_n |c_n|^2 E_{GS}}{\sum_n |c_n|^2} = E_{GS} \quad (\text{C.9})$$

aqui utilizamos a equação C.6. Chegamos assim ao resultado central que torna o princípio variacional possível e prático: qualquer aproximação à função de onda do estado fundamental produzirá um valor esperado do hamiltoniano que é maior ou igual à energia do estado fundamental. A igualdade é satisfeita apenas no caso em que a função de onda aproximada ϕ_{GS} é igual a função de onda do estado fundamental ψ_{GS} [95].

Teorema variacional aplicado a equação de Schrödinger

Teorema 3. *Para qualquer estado dinâmico $|\psi\rangle$ caracterizado por \hat{H} , o valor médio da sua energia será igual ou maior do que a energia do estado fundamental E_{GS} [111].*

Prova: Considerando um sistema discreto em que o valor médio do Hamiltoniano seja dado por,

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad (\text{C.10})$$

onde $\hat{H} = E[\psi]$ e $\langle \psi | \psi \rangle = 1$.

Façamos a seguinte variação $|\psi\rangle \mapsto |\psi + \delta\psi\rangle$, e a respectiva mudança no funcional $E \mapsto E + \delta E$. Usando o método variacional linear, temos:

$$\begin{aligned} E + \delta E &= \frac{\langle \psi + \delta\psi | \hat{H} | \psi + \delta\psi \rangle}{\langle \psi + \delta\psi | \psi + \delta\psi \rangle}, \\ &= \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \delta\psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle}, \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

ou seja,

$$\begin{aligned} \delta E &= \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \delta\psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \delta\psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle - E \langle \delta\psi | \psi \rangle - E \langle \psi | \delta\psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle}, \\ &= \frac{\langle \delta\psi | \hat{H} - E + * | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle + \langle \delta\psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta\psi \rangle}, \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

onde $*$ é o complexo conjugado.

Na condição de extremo, $\delta E = 0$, temos:

$$\langle \delta\psi | \hat{H} - E | \psi \rangle = 0, \quad (\text{C.13})$$

como $|\delta\psi\rangle$ é arbitrário, podemos assumir que:

$$(\hat{H} - E)|\psi\rangle = 0, \quad (\text{C.14})$$

que é a equação de Schrödinger.

Escrevendo essa mesma equação para um estado $|\psi_\alpha\rangle$, temos:

$$\hat{H}|\psi_\alpha\rangle = E|\psi_\alpha\rangle, \quad (\text{C.15})$$

supondo que $\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle = 1$.

Vamos expandir qualquer vetor $|\psi\rangle$ em termos dos vetores da base:

$$|\psi\rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle, \quad (\text{C.16})$$

com isso, podemos reescrever a equação C.10 da seguinte forma:

$$\begin{aligned} E[\psi] &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \\ &= \sum_{\alpha, \beta} C_{\alpha}^* C_{\beta} \langle \psi_{\alpha} | \hat{H} | \psi_{\beta} \rangle, \\ &= \sum_{\alpha, \beta} C_{\alpha}^* C_{\beta} E_{\beta} \langle \psi_{\alpha} | \psi_{\beta} \rangle, \\ &= \sum_{\alpha} E_{\alpha} |C_{\alpha}|^2. \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

Por fim, como $E_{GS} \leq E_{\alpha}$, então:

$$\begin{aligned} E_{GS} &= \sum_0 E_{\alpha} |C_0|^2 \leq \sum_{\alpha} E_{\alpha} |C_{\alpha}|^2 = E[\psi], \\ E_{GS} &\leq E[\psi]. \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

C.1.2 Variação linear e multiplicadores de Lagrange

Uma classe muito importante de métodos de estrutura eletrônica tem origem variacional. Esses métodos fazem o pressuposto inicial de que a forma aproximada é uma soma de funções

que satisfazem propriedades intuitivas e faz uma variação sobre os coeficientes da expansão [96]. Vamos supor que a função de onda aproximada para um dado sistema possa ser expandida em termos de um conjunto particular de orbitais. Entretanto não podemos trabalhar com um número infinito de orbitais, para isso, nós truncaremos a soma e apenas considere os primeiros N termos:

$$\phi(\vec{x}) = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i(\vec{x}). \quad (\text{C.19})$$

Para um certo k , gostaríamos que a expansão da equação C.19 satisfizesse a condição de minimização, ou seja,

$$\frac{\partial}{\partial c_k^*} \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = 0. \quad (\text{C.20})$$

Além disso, exigimos que a função de onda aproximada permaneça normalizada

$$\langle \phi | \phi \rangle = 1. \quad (\text{C.21})$$

o que nos permite reescrever a equação C.20 como:

$$\frac{\partial}{\partial c_k^*} \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = 0. \quad (\text{C.22})$$

Podemos, de fato, satisfazer tanto a equação C.20 quanto a equação C.22 introduzindo uma nova quantidade

$$\kappa = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle - \lambda (\langle \phi | \phi \rangle - 1) \quad (\text{C.23})$$

e estendendo a propriedade de minimização para incluir o parâmetro extra λ ,

$$\frac{\partial \kappa}{\partial c_k^*} = \frac{\partial \kappa}{\partial \lambda} = 0. \quad (\text{C.24})$$

Inserindo a equação C.23 na equação C.24 imediatamente produz:

$$\langle \phi | \phi \rangle - 1 = 0 \quad (\text{C.25})$$

e prova que minimizar κ em relação a todos os parâmetros envolvidos satisfaz ambas as condições que estávamos com o objetivo de satisfazer. Este método de introdução de novas variáveis no problema é frequentemente usado em mecânica quântica [94]. Podemos introduzir tantas variáveis no problema quanto existem restrições. Essas variáveis são chamadas de multiplicadores de Lagrange. Esses que são introduzidos como parâmetros arbitrários

inicialmente, mas adiante vamos ver que eles podem corresponder a quantidades físicas significativas [135].

Agora, inserindo a expansão da equação C.19 na equação C.22, obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial c_k^*} \left[\left\langle \sum_i c_i \chi_i | \hat{H} | \sum_j c_j \chi_j \right\rangle - \lambda \left(\left\langle \sum_i c_i \chi_i | \sum_j c_j \chi_j \right\rangle - 1 \right) \right] \\ = \frac{\partial}{\partial c_k^*} \sum_{i,j} c_i^* c_j [\langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle - \lambda \langle \chi_i | \chi_j \rangle] \\ = \sum_j c_j [\langle \chi_k | \hat{H} | \chi_j \rangle - \lambda \langle \chi_k | \chi_j \rangle] = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.26})$$

rearranjando a equação C.26, temos:

$$\sum_j c_j \langle \chi_k | \hat{H} | \chi_j \rangle = \lambda \sum_j c_j \langle \chi_k | \chi_j \rangle, \quad (\text{C.27})$$

que reconhecemos como uma equação de autovalor generalizada

$$\tilde{H} \cdot \tilde{C} = \lambda \cdot \tilde{S} \cdot \tilde{C}, \quad (\text{C.28})$$

onde \tilde{H} e \tilde{S} são as representações matriciais dos operadores hamiltonianos e de sobreposição, respectivamente, e seus elementos são definidos por

$$\begin{aligned} H_{nm} &= \langle \chi_n | \hat{H} | \chi_m \rangle, \\ S_{nm} &= \langle \chi_n | \chi_m \rangle \end{aligned} \quad (\text{C.29})$$

o λ na equação C.28 corresponde a uma matriz diagonal cujos os elementos na diagonal são os autovalores.

Se usarmos as funções básicas N para expandir a função de teste ϕ , a equação C.28 fornece N autovalores. Mas a que os autovalores correspondem? Para vermos, somamos ambos os lados da equação C.27 e isolamos λ :

$$\lambda = \frac{\sum_{k,j} c_k^* c_j \langle \chi_k | \hat{H} | \chi_j \rangle}{\sum_{k,j} c_k^* c_j \langle \chi_k | \chi_j \rangle} = \frac{\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}. \quad (\text{C.30})$$

A equação C.30 implica que cada um dos autovetores de N corresponde a uma série de coeficientes da expansão que produzem diferentes ϕ 's e cada λ corresponde a um valor esperado diferente. O autovetor correspondente ao menor autovalor produz o melhor ϕ que, em si, é a aproximação mais próxima da energia do estado fundamental para o valor aproximado na equação C.19 [90].